



# Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique

Otman Abida

## ► To cite this version:

Otman Abida. Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21635 . tel-00688392

**HAL Id: tel-00688392**

**<https://theses.hal.science/tel-00688392>**

Submitted on 17 Apr 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'Ordre : D. U. **1635**

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
(U. F. R. de Recherche Scientifique et Technique)  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**  
N° : 477

**THESE**

Présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**  
(spécialité : Chimie-Physique)

Par

**Otman ABIDA**

Diplômé d'Etudes Approfondies

**IMPACT DES COMPLEXES DE FER ET DE LA LUMIERE SOLAIRE  
SUR LE DEVENIR DE POLLUANTS DE L'ENVIRONNEMENT  
AQUATIQUE**

Soutenue publiquement le 20 décembre 2005, devant la commission d'examen.

Rapporteurs :	M. Laurent CHARLET Mme Marie-Thérèse MAURETTE
Examineur :	M. Paolo LAJ
Co-directeur de thèse	Mme Michèle BOLTE
Directeur de thèse :	M. Gilles MAILHOT

***A mes parents,***

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être,  
ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune  
Dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.  
Je vous aime très fort.*

***A mes aimables sœur et frères Lamia, Kamal, Youness, Faïçal***

*En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel*

***A ma fiancée Fangru***

*我爱你*

***Merci à***

*Hana, Rosa, Carole, Wahid, Shiva, Mukki, Pascal, Florence, Pierre, Frédéric,  
Selvain, Fatima, Marius, Mathieu, Rachid Alg, Rachid Mar, Loay, Nourdinne,  
Mustapha, Abdel, Elahssine, Rafik, Hatim, Michèl, Angela, Tarik, Alexandra...et je  
m'excuse pour les gens que les ai oublié et que je ne les ai pas cité.*

***Pour leurs amitiés et leurs sympathies.***

## Remerciements

*Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire UMR CNRS 6505 de l'Université Blaise Pascal dirigé par Jean-Luc GARDETTE, Professeur à l'Université Blaise Pascal, puis par Madame Claire RICHARD, Directeur de Recherche au CNRS. Je tiens sincèrement à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'accueillant au laboratoire.*

*Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur Gilles MAILHOT, Chargé de Recherche au CNRS et à Madame Michèle BOLTE, Directeur de Recherche au CNRS, qui ont assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Je peux maintenant leur dire quelle a été ma joie de préparer une thèse sous leur direction. Leur disponibilité tout au long de ces années de recherche, leur attention inlassable, leur soutien moral et leur enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Laurent CHARLET, Professeur à l'Université Grenoble-I au Laboratoire de Géophysique Interne et de Tectonophysique et à Madame Marie-Thérèse MAURETTE, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité chimique et Photochimique de Toulouse, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université.*

*Je suis très reconnaissant envers Monsieur Paolo LAJ, Physicien au Laboratoire de Météorologie Physique de l'Université Blaise Pascal, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury de thèse.*

*Je remercie cordialement Monsieur Pierre BOULE, Directeur de Recherche au CNRS, et Mohamed SARAKHA, Professeur à l'Université Blaise Pascal, pour m'avoir donné des conseils avisés ainsi que leur disponibilité.*

*Je tiens aussi à exprimer ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire et plus particulièrement à Madame Bénédicte MAILHOT, Maître de Conférences à l'Institut Universitaire de Technologie d'Auvergne, que je remercie sincèrement pour le poste de vacations qu'elle m'a accordé durant ma thèse. Je tiens à remercier encore Monsieur Jean-Pierre AGUER, Maître de conférences à l'Université Blaise Pascal, Monsieur Pascal WONG-WAG-CHUNG, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, pour leur aide précieuse.*

*Enfin, je souhaiterais remercier vivement Madame Bernadette LAVEDERINE et Madame Françoise PARISSET, secrétaire du Laboratoire de Photochimie, pour leur aide bienveillante et Madame Annie ROSSI, Ingénieur d'Etude au CNRS, pour sa disponibilité.*

## Table des matières

<b>I-INTRODUCTION.....</b>	<b>2</b>
<b>II-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>5</b>
<b>A-Le fer dans l'environnement .....</b>	<b>5</b>
A-1-Le fer dans les eaux naturelles.....	5
A-2-Les transformations du fer en solution aqueuse.....	9
A-3-Les espèces de fer(III) en solution aqueuse.....	12
A-3-1-Influence du pH.....	14
A-3-2-Influence de la concentration.....	16
A-4-Caractérisation des complexes aqueux de fer(III) par spectrophotométrie	16
A-5-Comportement des complexes aqueux de fer(III) sous excitation lumineuse	18
A-6-Les rendements quantiques de formation de $\bullet\text{OH}$ et fer(II).....	20
<b>B-Photodégradation induite de composés organiques par des complexes aqueux de fer</b>	<b>23</b>
B-1-Introduction.....	23
B-2-La photolyse des complexes organiques de fer(III).....	29
B-2-1-Acides (poly)carboxyliques.....	29
B-2-2-Acides amino(poly)carboxyliques.....	36
B-3-Photodégradation de composés organiques induite par des complexes (poly)carboxyliques de fer(III) en solution aqueuse.....	43
<b>C-Abondance naturelle du chrome et source de pollution .....</b>	<b>48</b>
C-1-Abondance naturelle.....	49
C-1-1-Abondance dans les roches et les sols.....	49
C-1-2-Abondance dans les eaux naturelles.....	50
C-1-3-Abondance dans l'atmosphère.....	50
C-1-4-Le chrome et l'industrie.....	51
C-1-5-Exemple d'une pollution par le chrome : le site de Joseph Forest Products à Wallowa county, Oregon, Etats-Unis.....	51
C-2-Speciation du chrome.....	52

C-2-1-Etats d'oxydation.....	52
C-2-2-Le chrome hexavalent, chrome(VI).....	52
C-2-3-Le chrome trivalent, chrome(III).....	54
C-3-Réduction de chrome(VI) en chrome(III) en solution aqueuse.....	55
C-3-1-Réduction par le fer(II).....	55
C-3-2-Réduction par la matière organique.....	56
C-3-3- Réduction biologique.....	56
C-3-4- Réduction photochimique du chrome(VI).....	56
C-4-La toxicité du chrome.....	59
C-4-1-Chez les micro-organismes.....	59
C-4-2-Chez les végétaux.....	59
C-4-3-Chez l'homme et les animaux.....	60
 <b>D-Les chlorophénols .....</b>	 61
D-1-Propriétés physicochimiques des chlorophénols, utilisation et source de contamination.....	61
D-2-Les effets sur la santé.....	62
D-3-Phototransformation directe ou induite du 4-chlorophénol.....	64
 <b>III-TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	 69
A- Réactifs et solvants .....	69
B- Préparation des solutions .....	70
C- Dispositifs d'irradiation .....	72
D- Rendements quantiques .....	77
E- Méthodes d'analyse .....	78
F- Démarche expérimentale .....	90
 <b>IV-DEGRADATION DU 4-CHLOROPHENOL PHOTOINDUITE PAR LE COMPLEXE FENTA</b>	 94
<b>A-Préparation du complexe Fer-acide nitrilotriacétique.....</b>	<b>94</b>
A-1-Acide nitrilotriacétique.....	94
A-2-Préparation du complexe FeNTA.....	95
A-2-1-Identification du complexe.....	96

<b>B-FeNTA en solution aqueuse.....</b>	<b>98</b>
B-1- Propriétés physicochimiques de FeNTA en solution aqueuse .....	98
B-1-1-Etude spectroscopique.....	98
B-1-2-Evolution de la solution de FeNTA en fonction du pH, à température ambiante et à l'obscurité.....	100
B-2-FeNTA en solution aqueuse : comportement photochimique.....	103
B-2-1-Etude sous irradiation monochromatique de la solution de FeNTA....	103
B-2-2-Effet de l'oxygène et de la longueur d'onde d'irradiation.....	105
B-2-3-Etude du complexe FeNTA en solution aqueuse par résonance paramagnétique électronique (RPE) sous irradiation.....	106
B-2-3-a-Irradiation de la solution de FeNTA à $\lambda \geq 345$ nm.....	107
B-2-3-b-Irradiation de la solution de FeNTA à $\lambda \geq 300$ nm.....	108
B-3-Dégradation du 4-CP photoinduite par le complexe FeNTA sous irradiation	109
B-3-1-Etude du mélange de FeNTA et 4-CP à température ambiante et dans l'obscurité	109
B-3-2-Evolution spectrale en fonction du pH.....	111
B-3-3-Etude sous irradiations monochromatiques du mélange FeNTA/4-CP	112
B-3-3-a- A $\lambda = 365$ nm.....	112
B-3-3-b- A $\lambda = 313$ nm.....	113
B-3-4-Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA, et de formation du fer(II)	115
B-3-4-a-Influence de la concentration initiale en 4-CP.....	115
B-3-4-b-Effet du pH .....	116
B-3-4-c-Effet de la concentration en oxygène.....	117
B-3-4-d-Effet de la longueur d'onde d'irradiation.....	118
B-3-4-e-Effet de la présence de 4-CP sur les rendements quantiques de disparition du FeNTA et de formation du fer(II).....	118
B-3-5-Etude sous irradiations en enceinte à 365 nm du mélange FeNTA-4- CP.....	119
B-3-5-a-Influence de la concentration en FeNTA.....	120
B-3-5-b-Effet du pH. ....	122



B-3-5-c-Formation de $H_2O_2$ .....	126
B-3-5-d-Suivi de la concentration en $H_3O^+$ au cours de l'irradiation.....	129
B-3-5-e-Effet d'oxygène et d'isopropanol.....	130
B-3-5-f-Dosage du formaldéhyde.....	131
B-3-6-Identification des photoproduits et mécanisme de dégradation.....	132
B-3-6-a-Identification des photoproduits.....	132
B-3-6-b-formation des ions chlorures $Cl^-$ .....	139
B-3-6-c-Mécanisme réactionnel et discussion.....	140
B-3-6-d-Projection à l'environnement.....	149
Conclusion.....	153
 <b>V- DEGRADATION DU 4-CHLOROPHENOL PHOTOINDUITE PAR LE COMPLEXE FECITRATE</b>	156
<b>A-Le complexe de FeCitrates en solution aqueuse : comportement photo-chimique</b>	156
A-1-Acide citrique.....	156
A-2-Le complexe FeCitrates.....	156
A-2-1-Identification du complexe.....	157
A-3-Evolution par spectrophotométrie UV-visible.....	158
A-4-Etude sous irradiation monochromatique de la solution de FeCitrates.....	163
A-4-1-En présence d'oxygène.....	163
A-4-2-En absence d'oxygène.....	166
A-5-Les rendements quantiques de disparition de FeCitrates et de formation du fer(II)	167
A-5-1-Effet du pH.....	168
A-5-2-Effet de la concentration en oxygène.....	169
A-5-3-Effet de la longueur d'onde d'excitation.....	169
A-6-Etude par résonance paramagnétique électronique du complexe de FeCitrates en solution aqueuse sous irradiation .....	170
A-6-1- Irradiation de la solution de FeCitrates à $\lambda > 345$ nm .....	171
A-6-2- Irradiation de la solution de FeCitrates à $\lambda > 300$ nm .....	172
 <b>B- Dégradation du 4-CP photoinduite par le complexe FeCitrates sous irradiation</b>	174

B-1- Irradiation monochromatique à 365 nm.....	174
B-2- Irradiation monochromatique à 313 nm .....	175
B-3- Les rendements quantiques de disparition de 4-chlorophenol et FeCitrate, et de formation du fer(II).....	176
B-3-1- Effet du pH .....	176
B-3-2- Effet de la concentration en oxygène.....	176
B-3-3- Effet de la longueur d'onde d'irradiation.....	177
B-4- Etude sous irradiation en enceinte à 365 nm du mélange FeCitrate/4-CP	178
B-4-1- Influence de la concentration en FeCitrate.....	179
B-4-2- Irradiation du mélange FeCitrate/4-chlorophénol pour de plus longs temps d'irradiation.....	180
B-4-3- Effet du pH.....	181
B-4-4- Effet de la concentration en oxygène.....	183
B-4-5- Effet de l'isopropanol.....	185
B-4-6- Mise en évidence du radical $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ via la formation de $\text{H}_2\text{O}_2$ ...	188
B-4-6- Consommation de $\text{H}_3\text{O}^+$ .....	189
B-5- Identification des photoproduits et mécanisme de dégradation .....	190
B-5-1- Identification des photoproduits.....	190
B-5-2- Formation des ions chlorures $\text{Cl}^-$ .....	194
B-5-3- Minéralisation.....	195
B-4-6- Mécanisme réactionnel et discussion .....	196
Conclusion .....	200
 <b>VI-TRANSFORMATION DU CHROME(VI) PHOTINDUITE PAR FeNTA</b>	 203
<b>A- FeNTA et chrome(VI) : réactivité et photoréactivité en solution aqueuse</b>	
A-1- Le chrome(VI) en solution aqueuse.....	203
A-2-Suivi du mélange FeNTA et chrome(VI) en solution aqueuse à température ambiante et à l'obscurité.....	205
A-3-Calcul du pourcentage des photons absorbés respectivement par FeNTA et chrome(VI).....	206
A-4-Etude sous irradiation monochromatique du mélange FeNTA-chrome(VI)	208

A-4-1- Irradiation monochromatique à 313 nm en présence ou absence d'oxygène.....	208
A-4-1-a-A pH égal 7,0.....	208
A-4-1-b-A pH égal 2,0.....	212
A-4-1-c-A pH égal 4,0.....	214
A-4-2- Rendements quantiques de disparition du chrome(VI) à 313 nm .....	216
A-4-2-a-Influence du pH et de l'oxygène sur la disparition du chrome(VI).....	216
A-4-2-b-Influence de la concentration en FeNTA sur la disparition du chrome(VI).....	217
 <b>B- Etude analytique de la transformation du chrome(VI) photoinduite par FeNTA</b>	
B-1-Irradiation en enceinte à 313 nm.....	218
B-2-Effet de la concentration de FeNTA.....	219
B-3-Effet du pH. ....	221
B-4-Effet de la concentration en oxygène.....	223
B-5-Influence de l'isopropanol.....	225
B-6-Variation du pH. ....	226
B-7-Speciation du chrome en solution au cours de l'irradiation.....	227
B-8-Projection à l'environnement.....	232
B-9-Mécanisme réactionnel et discussion .....	234
Conclusion.....	236
 <b>VII-CONCLUSION GENERALE.....239</b>	
<b>VIII-ANNEXE.....243</b>	
<b>IIIV-BIBLIOGRAPHIE.....248</b>	

# Liste des tableaux

Tableau II.1 :	Concentrations en fer total et fer dissous mesurée dans les eaux de pluie, la neige, les brouillards et l'eau nuageuse (minimum - maximum ou valeur moyenne)	7
Tableau II.2 :	Rendements quantiques de formation du fer(II) et $\cdot\text{OH}$ dans différentes conditions	20
Tableau II.3 :	Rendements quantiques de formation des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ pour différentes espèces de fer(III)	21
Tableau II.4 :	Rendements quantiques de formation du fer(II) dans différentes conditions	22
Tableau II.5 :	Rendements quantiques de formation du fer(II) en absence d'oxygène dans différentes conditions	31
Tableau II.6 :	Rendements quantiques de formation fer(II) pour différents types de complexes carboxylates de fer(III)	35
Tableau II.7 :	Rapports des rendements quantiques de formation de fer(II), HCHO et $\text{CO}_2$ lors de l'irradiation de complexes fer(III)-EDTA	38
Tableau II.8 :	Rendements quantiques de disparition de fer(III)-NTA en fonction de la longueur d'onde d'excitation et du pH	42
Tableau II.9 :	Constantes de vitesse de dégradation des colorants photoinduites par le citrate de fer(III) sous irradiation	47
Tableau II.10 :	Effet du rapport $[\text{Fe(III)}]/[\text{Cit}^{3-}]$ sur la vitesse photodégradation du colorant (C.I rouge réactif 2, 20mg/L) en solution aqueuse (pH=2,0, $\lambda = 313 \text{ nm}$ )	47
Tableau II.11 :	Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux (Govindaraju, 1984)	50
Tableau II.12 :	Réactions produites au cours de la réduction de chrome(VI) par la photolyse de ferrioxalate (Kocar et Inskeep, 2003)	57
Tableau II.13 :	Rendements quantiques de disparition du 4-chlorophénol et de formation de ses photoproduits primaires	66
Tableau II.14 :	Rendements chimiques de différents photoproduits primaires (Mazellier, 1997)	67
Tableau III.1 :	Flux photoniques à 313 et 365 nm	74
Tableau IV.1 :	Pourcentage des éléments présents dans le complexe FeNTA	96
Tableau IV.2 :	Rendement quantique de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde et de la concentration en oxygène. $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 4,0	105
Tableau IV.3 :	Rendement quantique de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde et la concentration en oxygène. $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 6,0	106
Tableau IV.4 :	Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA en fonction de la concentration en 4-CP à pH = 4,0	115
Tableau IV.5 :	Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA, et de formation du fer(II) en fonction de la concentration en oxygène et du pH. ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{4-CP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ )	117
Tableau IV.6 :	Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA, et de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde (milieu aéré).	118
Tableau IV.7 :	Rendements quantiques de disparition du FeNTA, et de formation du fer(II) en présence et en absence de 4-CP, ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{4-CP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365$ ou 313 nm; milieu aéré).	118

Tableau IV.8 :	Rendements chimiques de formation des photoproduits ( $t_{irr} = 45$ minutes).	133
Tableau V.1:	Constantes de formations des différentes formes du complexe de FeCitrates en solution à $T=25^{\circ}C$ et à force ionique égale à 1,0.	162
Tableau V.2:	Coefficients d'absorption molaire du FeCitrates ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du pH de la solution.	162
Tableau V.3:	Rendements quantiques de disparition du FeCitrates et de formation du fer(II) en fonction du pH de la solution (milieu aéré).	168
Tableau V.4:	Rendements quantiques de disparition du FeCitrates en fonction de la concentration en oxygène.	169
Tableau V.5:	Rendements quantiques de disparition du FeCitrates et de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde d'excitation et du pH.	169
Tableau V.6:	Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeCitrates et de formation du fer(II) en fonction du pH. $[\text{FeCitrates}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[4\text{-CP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ ; solution aérée.	176
Tableau V.7:	Rendements quantiques de disparition du 4-CP en fonction de la concentration en oxygène	177
Tableau V.8:	Rendements quantiques de disparition du 4-CP en fonction de la longueur d'onde (milieu aéré). $[\text{FeCitrates}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[4\text{-CP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	177
Tableau V.9:	Rendements chimiques de formation des photoproduits ( $t_{irr} = 45$ minutes).	192
Tableau VI.1 :	Pourcentage de photons absorbés par chaque composant du mélange entre FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et chrome(VI) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 313 nm en fonction du pH.	208
Tableau VI.2 :	Rendements quantiques de disparition du chrome(VI) à différents pH initiaux de la solution, en présence ou en absence d'oxygène. $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ .	217
Tableau VI.3 :	Rendements quantiques de disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration initiale de FeNTA ; pH = 7,0 ; $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ .	217
Tableau VI.4 :	Constantes de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) à différentes concentrations en FeNTA. $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ ; pH = 7,0; solution aérée.	221
Tableau VI.5 :	Constante de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) en fonction du pH initial de la solution. $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ ; solution aérée.	222
Tableau VI.6 :	Constante de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) en fonction du pH initial de la solution, sous irradiation solaire.	233

# Liste des figures

Figure II.1 :	Schéma des différentes transformations de fer(III) et fer(II) qui peuvent se produire en solution aqueuse : Fe(II)-L et Fe(III)-L représentent le fer ferrique et ferreux complexés par un ligand L, $\equiv\text{Fe(III)(OH)}$ et $\equiv\text{Fe(III)-L}$ représentent les espèces attachées à la surface d' (oxy)hydroxides de fer et Fe(II) et Fe(III) représentent les ions ferreux et ferrique aqueux.	10
Figure II.2 :	Cycle du fer dans l'eau atmosphérique selon <i>Behra et Sigg (1990)</i> .	12
Figure II.3 :	Structure octaédrique du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	12
Figure II.4 :	Structure proposée pour le dimère de fer(III) par <i>Sommer et Margerum (1970)</i>	13
Figure II.5 :	Structures proposées pour les trimères de fer(III) par <i>Sommer et Margerum (1970)</i>	13
Figure II.6 :	Diagramme de distribution des complexes monomères de fer(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$	15
Figure II.7 :	Domaine de prédominance des complexes de fer(III) en fonction à la fois du pH et de la concentration ( <i>Flynn, 1984</i> )	16
Figure II.8 :	Spectres d'absorption UV-visible des complexes aqueux de fer(III)	17
Figure II.9 :	Diagramme énergétique d'un complexe de métal de transition	19
Figure II.10 :	Mécanisme réactionnel de la photolyse directe du Ferrioxalate	33
Figure II.11 :	Schéma de réaction pour la photolyse des complexes fer(III)-polycarboxylates	34
Figure II.12 :	Distribution des complexes fer(III)-EDTA dans une solution aqueuse en fonction du pH ( <i>Günter et al., 1995</i> ).	38
Figure II.13 :	Rendements quantiques de formation de fer(II) lors de l'irradiation du complexe fer(III)-EDTA en fonction du pH et de la longueur d'onde d'irradiation ( <i>Günter et al., 1995</i> ).	39
Figure II.14 :	Dégradation de l'Atrazine photoinduite par le ferrioxalate	44
Figure II.15 :	Distribution du complexe de ferrioxalate en fonction de la concentration d'oxalate et du pH	45
Figure II.16:	Disparition du colorant (■ $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , ● $40 \text{ mg.L}^{-1}$ et ▲ $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sous irradiation ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ) en présence de fer(III) : Citrate ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )	46
Figure II.17 :	Schéma réactionnel de photoréduction de chrome(VI) en chrome(III) par la photolyse de ferrioxalate ( <i>Hug et al., 1997</i> ).	58
Figure II.18 :	Contribution des concentrations de chlorophénols dans une eau d'usine traitée au Canada. ( <i>Bureau des dangers chimiques, 1986</i> ).	62
Figure II.19 :	Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), pH = 3,80	64
Figure II.20 :	Mécanisme réactionnel de la phototransformation du 4-CP ( <i>David-Oudjehani, 1993</i> )	66
Figure II.21 :	Photodégradation de 4-chlorophénol en présence de sels ferriques ( <i>Mazellier et al, 1999</i> )	67
Figure III.1 :	Dispositifs d'irradiation à 365 nm.	74
Figure III.2 :	Spectre d'émission de la lampe MAZDA MAW 125W.	75
Figure III.3 :	Dispositif d'irradiation à 310 nm.	76
Figure III.4 :	Spectre d'émission solaire en été ( <i>Frank et Klöpffer, 1988</i> )	77
Figure III.5 :	5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde (DMPO)	79
Figure III.6 :	Droite d'étalonnage de la concentration en ions chlorure obtenue par chromatographie ionique.	81
Figure III.7 :	Structure de la ferrocine	82

Figure III.8 :	Spectre d'absorption UV-visible du complexe Fe(II)-Ferrocine .	82
Figure III.9 :	Droite d'étalonnage de dosage du fer (total).	84
Figure III.10 :	Spectre d'absorption UV-visible du radical cation DPD <sup>•+</sup> .	85
Figure III.11 :	Droites d'étalonnages de TC et IC obtenues par analyse COT.	87
Figure III.12 :	Droite d'étalonnage du formaldéhyde	88
Figure III.13 :	Courbe d'étalonnage de chrome(VI) par le diphénylcarbazyde (DPC).	89
Figure IV.1:	Spectre Infra Rouge de FeNTA	97
Figure IV.2 :	Spectre Infra Rouge de NTA	97
Figure IV.3 :	Spectre d'absorption UV-visible du complexe FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> , pH = 3,6	99
Figure IV.4 :	Evolution du Spectre d'absorption UV-visible du complexe FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction du pH.	100
Figure IV.5 :	Evolution thermique du spectre d'absorption UV-visible de FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction du temps de vieillissement; pH=8,0; T=25 ± 2° C (milieu oxygéné ou désoxygéné).	102
Figure IV.6 :	Evolution de l'absorbance du FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du pH de la solution ; T=25 ± 2° C.	103
Figure IV.7 :	Evolution de spectre d'absorption UV-visible de FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction du temps d'irradiation ; pH = 4,0 ; $\lambda$ = 365 nm (monochromateur).	104
Figure IV.8 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible de FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction du temps d'irradiation; pH = 6,0 ; $\lambda$ = 365 nm (monochromateur).	104
Figure IV.9 :	Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation d'une solution de FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> à $\lambda \geq 345$ nm en milieu désaéré à pH= 4,0 (ou 6,0) en présence de DMPO.	107
Figure IV.10 :	Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation d'une solution de FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> à $\lambda \geq 300$ nm en milieu oxygéné à pH = 4,0 (ou 6,0) en présence de DMPO.	108
Figure IV.11 :	Spectre d'absorption d'une solution de 4-CP $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> , pH = 4,0.	110
Figure IV.12 :	Evolution thermique du spectre d'absorption UV-visible du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) et 4-CP ( $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps; pH = 8,0; T = 25 ± 2° C (milieu aéré ou désaéré).	111
Figure IV.13 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) et 4-CP ( $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du pH.	112
Figure IV.14 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> / $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH = 4,0 ; b) pH = 6,0 ; $\lambda$ = 365 nm (monochromateur).	114
Figure IV.15 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> / $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH = 4,0 ; b) pH = 6,0 ; $\lambda$ = 313 nm (monochromateur).	114
Figure IV.16 :	Evolution du rendement quantique de disparition du 4-CP en fonction de la concentration initiale en 4-CP à pH = 4,0. ([FeNTA] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm ; solution aérée)	116
Figure IV.17 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange aéré de FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> / $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) ; à pH = 6,0; sous irradiation à 365 nm (enceinte).	119
Figure IV.18 :	Disparition du 4-CP dans la solution en fonction de la concentration initiale en FeNTA. [4-CP] = $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm; pH = 4,0; solution aérée.	120
Figure IV.19 :	Disparition du 4-CP et du complexe FeNTA en fonction du temps d'irradiation. ([FeNTA] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [4-CP] = $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm; pH = 4,0; solution aérée.)	121

Figure IV.20 :	Disparition (a) du 4-CP et (b) du complexe FeNTA en fonction du pH lors de l'irradiation d'une solution de $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ).	122
Figure IV.21 :	Cinétiques de formation du fer(II) au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et du complexe FeNTA en fonction du pH. ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ).	124
Figure IV.22 :	Evolution d'une solution de fer(II) suivie en présence et en absence d'IDA. ( $[\text{IDA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{fer(II)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 6,0$ ; $T = 25^\circ \text{C}$ ).	125
Figure IV.23 :	Cinétique de formation de $\text{H}_2\text{O}_2$ au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et FeNTA en présence et en absence de la superoxyde dismutase (SOD). ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 6,0$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ).	127
Figure IV.24 :	Cinétiques de formation de $\text{H}_2\text{O}_2$ et de fer(II) au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et de FeNTA en présence de la superoxyde dismutase (SOD). ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; (a) $\text{pH} = 6,0$ et (b) $\text{pH} = 4,0$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ).	128
Figure IV.25 :	Variation de la concentration en $\text{H}_3\text{O}^+$ au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et de FeNTA à différents pH. ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; milieu aéré).	129
Figure IV.26 :	Disparition du 4-CP sous irradiation dans le mélange $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ( $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ) en présence et en absence d'oxygène, et en présence d'isopropanol $\text{pH} = 4,0$ .	130
Figure IV.27 :	Evolution de la concentration en formaldéhyde sous irradiation dans le mélange $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ( $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ) en présence d'oxygène.	131
Figure IV.28:	Chromatogramme CLHP d'un mélange de FeNTA/4-CP irradié 45 minutes à 365 nm en présence d'oxygène. ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Condition d'élution : éluant, 40 % eau-60 % MeOH, flux, $1 \text{ mL.min}^{-1}$ ).	132
Figure IV.29 :	Cinétique de formation des photoproduits (a) Hydroquinone, (b) Benzoquinone et (c) 4-chlorocatéchol ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ , en milieu aéré).	135
Figure IV.30 :	Spectre d'absorption UV-visible des deux photoproduits polaires PH 1 et PH 2 formés sous irradiation du mélange FeNTA/4-CP.	137
Figure IV.31.(a) :	Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 4-chlorocatéchol ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en absence et en présence de fer(II) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).	138
Figure IV.31.(b) :	Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 4-chlorocatéchol ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en absence et en présence de fer(III) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).	138
Figure IV.32 :	Disparition du 4-chlorphénol et formation des ions chlorures $\text{Cl}^-$ lors de l'irradiation à 365 nm d'un mélange ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4,0$ ).	140
Figure IV.33 :	Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation, a) FeNTA $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de DMPO à $\text{pH} = 4,0$ ou $6,0$ à $\lambda \geq 345 \text{ nm}$ ; b) formiate $50 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $\text{H}_2\text{O}_2$ $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 5,3$ sous irradiation à 310 nm.	141
Figure IV.34 :	Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation d'une solution (a) de FeNTA et (b) de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+\text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O})$ , $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4,0$ , à 310 nm et en présence de DMPO ( $8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ).	143
Figure IV.35 :	Disparition du (a) 4-chlorphénol, (b) FeNTA et (c) formation du fer(II) lors de l'irradiation solaire d'un mélange ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).	151
Figure IV.36 :	Minéralisation d'un mélange FeNTA / 4-CP lors de l'irradiation solaire ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )	152
Figure V.1 :	Spectre Infra Rouge de l'acide citrique	157
Figure V.2 :	Spectre Infra Rouge du complexe de citrate de fer(III)	158
Figure V.3 :	Evolution du Spectre d'absorption UV-visible du complexe de FeCitrate $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ en fonction du pH à $T = 20^\circ \text{C}$ .	159



Figure V.4.(a) :	Variation de l'absorption à 270 nm du complexe FeCitrates ( $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans l'eau en fonction du pH	160
Figure V.4.(b) :	Variation de l'absorption à 400 nm du complexe FeCitrates ( $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans l'eau en fonction du pH	160
Figure V.5 :	Courbes d'étalonnage du FeCitrates ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par spectrophotométrie en fonction du pH de la solution.	163
Figure V.6 :	Evolution du spectre d'absorption en UV-visible de FeCitrates $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du temps d'irradiation ; $\lambda = 365 \text{ nm}$ (monochromateur) a) : solution de FeCitrates à pH = 6,0 ; b) : solution de FeCitrates à pH = 4,0 c) : solution de FeCitrates à pH = 3,0 ; d) : solution de FeCitrates à pH = 6,0	165
Figure V.7 :	Disparition du complexe de FeCitrates au cours du temps d'irradiation ([FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; solution aérée.)	166
Figure V.8 :	La disparition du complexe de FeCitrates au cours du temps d'irradiation ([FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; solution désaérée).	167
Figure V.9 :	Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation (30 minutes) de la solution de FeCitrates $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\lambda > 345 \text{ nm}$ en milieu aéré à pH = 3,0 en présence de DMPO	171
Figure V.10 :	Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation d'une solution de FeCitrates $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ en milieu aéré à pH = 3,0 en présence de DMPO	172
Figure V.11 :	Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation de solution de FeCitrates $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ en milieu aéré à pH = 6,0 en présence de DMPO	173
Figure V.12 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeCitrates/ 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH = 3,0 ; b) pH = 6,0 ; $\lambda = 365 \text{ nm}$ (monochromateur).	174
Figure V.13 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeCitrates / 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH=3,0 ; b) pH=6,0 ; $\lambda = 313 \text{ nm}$ (monochromateur).	175
Figure V.14 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange aéré de FeCitrates / 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous excitation à 365 nm	178
Figure V.15 :	Disparition du 4-CP en fonction de la concentration initiale du complexe de FeCitrates, [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; pH = 3,0; solution aérée	179
Figure V.16 :	Disparition du 4-CP et du complexe de FeCitrates en fonction du temps d'irradiation. [FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; pH = 3,0; solution aérée.	180
Figure V.17 :	Cinétique de disparition du 4-CP dans des solutions de [FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à différents pH ( $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ).	181
Figure V.18 :	Disparition du complexe de FeCitrates (a) et formation du fer(II) (b) en fonction du pH initial de la solution : [FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ .	182
Figure V.19 :	Evolution de la concentration en 4-CP sous irradiation dans un mélange : [FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 3,0 ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ , en fonction de la concentration en oxygène.	183
Figure V.20 (a) :	Cinétiques de disparition du FeCitrates sous irradiation en fonction de la concentration en oxygène, [FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 3,0 ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ .	184
Figure V.20 (b) :	Cinétiques de formation du fer(II) sous irradiation en fonction de la concentration en oxygène, [FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 3,0 ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ .	185
Figure V.21 :	Cinétique de disparition du 4-CP en présence et en absence d'isopropanol ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ), [FeCitrates] = $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 3,0 ; $\lambda = 365 \text{ nm}$ .	186

Figure V.22 :	Effet de l'isopropanol sur la disparition de FeCitrate (a) et la formation du fer(II) (b) sous irradiation dans le mélange [FeCitrate] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; pH = 3,0 ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm.	187
Figure V.23 :	Cinétique de formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> au cours de l'irradiation du 4-CP et du complexe de FeCitrate en présence de la superoxyde dismutase (SOD) : [FeCitrate] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; milieu aéré ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm.	189
Figure V.24 :	Consommation de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> au cours de l'irradiation du mélange 4-CP/FeCitrate à différent pH initial, [FeCitrate] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm ; milieu aéré.	190
Figure V.25 :	Chromatogramme CHLP d'un mélange de FeCitrate/4-CP irradié 60 minutes. [FeCitrate] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm en présence d'oxygène. Conditions d'élution : 40 % eau-60 % MeOH	191
Figure V.26 :	Cinétique de la formation des photoproduits : Benzoquinone, Hydroquinone, et 4-chlorocatéchol sous irradiation du mélange : ([FeCitrate] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; a) pH = 3,0 ; b) pH = 6,0 ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm) en milieu aéré.	193
Figure V.27 :	Disparition du 4-CP et formation des ions chlorures Cl <sup>-</sup> lors de l'irradiation à 365 nm d'un mélange [FeCitrate] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> et [4-CP] = $1 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> .	194
Figure V.28 :	Evolution de la concentration en carbone organique dans le mélange FeCitrate et 4-CP en milieu oxygéné. [FeCitrate] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [4-CP] = $1 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 365 nm.	195
Figure V.29 :	Schéma récapitulatif des réactions mises en jeu dans le processus redox du mélange FeCitrate / 4-CP.	198
Figure VI.1 :	Variations du spectre UV- visible d'une solution de chrome (VI) en solution ( $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du pH.	203
Figure VI.2 :	Variation du coefficient d'absorption molaire du chrome(VI) à 365 nm en solution $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> , en fonction du pH	204
Figure VI.3 :	Evolution thermique du spectre d'absorption UV-visible du mélange de FeNTA $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> et chrome(VI) $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> en fonction du temps de vieillissement; pH = 7,0; T = $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (milieu aéré)	206
Figure VI.4 :	Spectre d'absorption de FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) et chrome(VI) ( $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) à différent pH.	207
Figure VI.5 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> – $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'irradiation, $\lambda$ = 313 nm (monochromateur), à pH = 7,0 en présence ou en absence d'oxygène. a) spectre entier b) zoom dans le domaine visible du spectre	209
Figure VI.6 :	Evolution des spectres différences d'absorption UV-visible (t = 0 min – t = x min) d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> – $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'irradiation, $\lambda$ = 313 nm (monochromateur) à pH=7,0 ;. a) spectre entier b) zoom dans le domaine visible du spectre.	210
Figure VI.7 :	Cinétique de formation du chrome(III) au cours de l'irradiation du chrome(VI) et du complexe FeNTA à pH neutre. [FeNTA] = $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; [chrome(VI)] = $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; $\lambda_{\text{excitation}}$ = 313 nm ; milieu aéré, pH = 7,0.	212
Figure VI.8 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> – $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'irradiation à $\lambda$ = 313 nm (monochromateur), pH = 2,0.	213
Figure VI.9 :	Evolution de l'absorbance à 575 nm d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> – $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'irradiation à $\lambda$ = 313 nm (monochromateur), à pH = 2,0	214
Figure VI.10 :	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> – $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps d'irradiation à $\lambda$ = 313 nm (monochromateur), à pH = 4,0.	215

Figure VI.11 :	Evolution de l'absorbance à 575 nm au cours de l'irradiation du mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation à $\lambda = 313 \text{ nm}$ (monochromateur), à $\text{pH} = 4,0$ .	216
Figure VI.12 :	Cinétique de disparition du chrome(VI) dans différentes conditions. Chrome(VI) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), $\lambda_{\text{irr.}} = 313 \text{ nm}$ , $\text{pH} = 7,0$ .	219
Figure VI.13 (a):	Cinétiques de disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration initiale du complexe FeNTA. $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ; $\text{pH} = 7,0$ ; solution aérée.	220
Figure VI.13 (b):	Linéarisation des cinétiques de disparition du chrome(VI), $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ; $\text{pH} = 7,0$ ; solution aérée.	220
Figure VI.14 :	Evolution de la constante de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration de FeNTA	221
Figure VI.15 (a) :	Disparition du chrome(VI) en fonction du pH lors de l'irradiation de solutions de $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ .	222
Figure VI.15 (b) :	Formation du fer(II) en fonction du pH lors de l'irradiation de solutions de $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$	223
Figure VI.16 :	Disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration en oxygène : $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 7,0$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ .	224
Figure VI.17 :	Disparition du chrome(VI) et formation du fer(II) en fonction de la concentration en oxygène. $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 2,0$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ .	225
Figure VI.18 :	Evolution de la disparition du chrome(VI) et formation du fer(II) sous irradiation dans le mélange : ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 2,0$ (a et b); $\text{pH} = 7,0$ (c et d); $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ), milieu aéré, avec et sans isopropanol.	226
Figure VI.19 :	Evolution de la concentration en $\text{H}_3\text{O}^+$ au cours de l'irradiation du mélange chrome(VI) et complexe de FeNTA à différent pH. $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ; milieu aéré.	227
Figure VI.20 :	Evolution photochimique du signal RPE au cours de l'irradiation d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation, à $\text{pH} = 2,0$ ; $\lambda > 300 \text{ nm}$ .	228
Figure VI.21 :	Evolution photochimique du signal RPE au cours de l'irradiation du mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation, à $\text{pH} = 4,0$ ; $\lambda > 300 \text{ nm}$ .	229
Figure VI.22 :	Spectres RPE obtenus au cours de l'irradiation du chrome(VI) et du complexe de FeNTA à $\text{pH} = 7,0$ , ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ).	230
Figure VI.23 :	Coefficients d'absorption molaire du chrome(V) formé au cours de l'irradiation du chrome(VI) et du complexe FeNTA à pH neutre. $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ; milieu aéré, $\text{pH} = 7,0$ .	231
Figure VI.24 (a) :	Disparition du chrome(VI) lors de l'irradiation solaire d'un mélange: ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).	232
Figure VI.24 (b) :	Linéarisation de disparition du chrome(VI) lors de l'irradiation solaire.	233

# **I**

## **Introduction**

Le **XX<sup>ème</sup>** siècle aura été le siècle pendant lequel l'industrie a connu un essor considérable. Cette croissance exponentielle a permis des progrès considérables pour l'Humanité mais a aussi engendré un nombre important de conséquences néfastes pour la santé et l'environnement en général.

Les produits chimiques de type organochloré ont été et sont largement utilisés dans la synthèse des pesticides. Les premières molécules de synthèse sont apparues sur le marché dans les années 30 avec des résultats positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles. Les insecticides de synthèse ont été utilisés pour combattre les insectes nuisibles aux récoltes et responsables de la transmission à l'homme et aux animaux de maladies graves. A titre d'exemple, on peut citer l'insecticide le plus célèbre, le DDT, qui a été largement utilisé avec succès lors de la dernière guerre mondiale et a contribué à éviter une catastrophe sanitaire majeure.

Les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement causées par l'utilisation des pesticides ne se firent entendre qu'environ vingt ans plus tard. En effet, depuis quelques années l'utilisation importante des pesticides en agriculture (herbicides, fongicides, insecticides, nématicides, rodenticides, ...) et les rejets organochlorés par les industries chimiques sont montrés du doigt pour les risques qu'ils entraînent sur la santé publique et l'équilibre de l'environnement.

Une autre famille de composés chimiques qui représente une partie très significative de la pollution de notre environnement est liée à ce que l'on appelle les métaux lourds. Or, ces métaux lourds sont des éléments constitutifs de beaucoup de produits que nous utilisons quotidiennement. C'est ainsi que le chrome intervient dans de nombreux procédés industriels. En effet, le chrome est l'un des métaux les plus largement utilisés dans l'industrie car il possède un grand nombre de qualités. Il est utilisé notamment dans l'industrie des aciers inoxydables, dans la tannerie, pour le traitement du bois, ... L'industrie automobile est une grande utilisatrice de pièces métalliques ainsi traitées. Des quantités importantes de chrome ont été rejetées dans l'environnement suite à un non-respect ou l'insuffisance de lois en vigueur, à de la négligence ou à des accidents. Aujourd'hui, beaucoup de sites et d'anciens sites industriels sont pollués par du chrome.

C'est la forme dite hexavalente qui est la plus problématique car sous cette forme, le chrome est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau et donc facilement transportable et transférable d'un compartiment à l'autre. Cette solubilité lui confère donc une grande mobilité dans les écosystèmes si bien qu'une pollution au chrome(VI) d'abord très localisée peut concerner ensuite une zone beaucoup plus vaste.

Dans le compartiment aquatique et dans le sol, plusieurs voies de dégradation sont envisageables pour ces polluants :

- la biodégradation par les micro-organismes est la voie la plus importante. Cependant certains produits, de par la nature même de leur fonction, doivent être résistants vis-à-vis de cette voie d'élimination. Cela peut être le cas de certains herbicides par exemple.
- les réactions d'hydrolyse qui vont permettre la fragmentation progressive des molécules.
- les réactions d'oxydation ou de réduction qui peuvent se produire soit à la surface de composés solides (argiles, oxydes...) soit dans le compartiment aquatique.
- les réactions de dégradation photochimique. Il peut s'agir d'une transformation photochimique directe si le polluant absorbe la lumière solaire (phototransformation directe) ou bien induite si le polluant est dégradé bien que n'absorbant pas la lumière (transformation photoinduite).

Contrairement aux polluants organiques qui peuvent être plus ou moins dégradés parfois jusqu'à leur minéralisation totale, les métaux restent eux toujours présents. Par contre, ils peuvent évoluer vers de nouvelles formes chimiques, ce qui peut engendrer une modification de leur mobilité et de leur toxicité.

L'objectif de ce travail est de comprendre dans un premier temps le devenir des polluants dans l'environnement aquatique en présence du couple lumière solaire et différents complexes organiques du fer(III) présents naturellement dans le milieu aquatique. En effet, le fer est considéré comme le métal de transition le plus abondant dans l'environnement et possède des propriétés photochimiques qui lui confèrent une part très importante dans la capacité photooxydante des milieux aquatiques. Cette étude a été menée à la fois sur un polluant organique, le 4-chlorophénol (4-CP) et sur le chrome(VI). Après l'étude du complexe de fer lui-même les mécanismes de dégradation du 4-CP et du chrome(VI) ont été élucidés dans un deuxième temps.

## **II**

### **Etude Bibliographique**

## II- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### A- Le fer dans l'environnement :

#### A-1-Le fer dans les eaux naturelles

Le fer est le métal de transition le plus abondant dans l'environnement. Il est présent dans les roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexe soluble ou bien suspension d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages). Il est nécessaire à la vie de nombreuses espèces et il joue un rôle très important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes (*Pehkonen et al., 1992*).

Le fer en phase solide (majoritairement du fer(III)) est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes et des oxydes de fer amorphes qui jouent un rôle très important dans le cycle naturel du fer dans les systèmes biologiques. Il existe de nombreux oxy-hydroxydes de fer et les plus courants sont l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) et la lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). La goethite est la forme cristalline la plus stable thermodynamiquement (*Goldberg et al., 1993*). Ils sont peu solubles dans l'eau mais ils absorbent fortement la lumière jusqu'à 700 nm et peuvent subir des réactions de photodissolution. Parallèlement, il existe de nombreuses réactions thermiques qui peuvent réduire le fer(III).

Dans les eaux naturelles, les ligands forts tels que les carboxylates peuvent induire la dissolution des oxydes de Fe(III) présents en suspension ou dans les sédiments. En effet, en présence de composés tels que les acides mono ou dicarboxyliques, beaucoup d'auteurs ont observé une photodissolution réductrice des oxy-hydroxydes de fer et considéré une oxydation du composé organique complexant. Pour ces raisons les oxy-hydroxydes de fer sont parmi les composants les plus chimiquement réactifs de la matière en suspension dans le compartiment aquatique (*Cunnigham et al., 1988*). Tous ces phénomènes ont une influence sur le cycle du fer dans l'environnement.



Le fer peut être complexé par différents types de ligands : carboxylates (**Balzani et Carassiti, 1970**), phénolate (**Dessai et Milburn, 1969**), anions inorganiques tels que les ions chlorure (**Langford et Carey, 1975**). Il est également impliqué dans les réactions d'oxydoréduction avec de nombreux métaux comme le chrome (**Buerge et Hug, 1997**) ou le cuivre (**Stone et Hug, 1984**).

Dans les compartiments aquatiques, sa concentration peut varier de  $0,2 \text{ nmol.L}^{-1}$  dans les eaux de surface des océans (**Martin et al., 1990**) à  $400 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans les nuages urbains pollués (**Conklin et Hoffmann, 1988**). Dans certaines eaux de ruissellement particulièrement acides, la concentration peut être plus importante si le sol considéré a une teneur en fer élevée.

Du point de vue de l'environnement, le fer reste toujours le métal de transition le plus important en raison de sa concentration qui est en général d'un ordre de grandeur plus élevée que celle des autres métaux de transition.

Globalement, le fer dans les milieux naturels (lacs, rivières ...) est majoritairement sous forme de fer(III) plutôt que de fer(II). La faculté du fer(II) de s'oxyder et du fer(III) de se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la chimie et la biologie de l'eau.

Parmi les espèces de fer solubles dans l'eau, on retrouve les complexes aqueux suivants :

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ , éventuellement  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$  selon le pH et la concentration. **Eberle et Palmer (1986)** ont mesuré les concentrations en fer et identifié les différentes espèces solubles dans le Rhin : sur  $407 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  de fer(III) total, seulement  $1,6 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  de fer(III) est sous forme vraiment dissoute (après filtration à  $0,4 \text{ } \mu\text{m}$ ), dont 39 % de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ , 28 % de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$  et 13% de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ , le reste des espèces solubles n'a pas été identifié mais peut être des colloïdes de fer(III) soluble. La grande différence entre les espèces vraiment solubles et la concentration en fer total mesurée peut être aussi attribuée à des oxydes, des colloïdes de plus grandes tailles et des complexes avec la matière organique.

Par contre dans l'atmosphère (nuage, brouillard, pluie) le fer est très souvent majoritairement sous forme de fer(II). La source du fer dans ce milieu naturel

(hydrométéores) et des métaux en général est principalement l'aérosol incorporé dans la phase liquide soit en agissant comme noyau de condensation soit par les processus d'impaction entre l'aérosol interstitiel et les gouttelettes de nuage. Les surfaces d'aérosols provenant de la combustion et des émissions de certaines industries sont particulièrement enrichies en métaux (*Siefert et al., 1996*), souvent très solubles aux niveaux d'acidité typique des hydrométéores (pH moyen = 5,2) (*Weschler et al., 1986*).

De nombreux groupes ont mesuré les concentrations en fer dans les différents milieux aqueux atmosphériques (voir le tableau suivant). On peut remarquer une grande diversité des résultats qui semblent dépendre du type du milieu étudié (pluie, neige, brouillard, nuage) et du site de prélèvement (rural, marin ou urbain)

**Tableau II.1 :** Concentrations en fer total et fer dissous mesurées dans les eaux de pluie, la neige, les brouillards et l'eau nuageuse (minimum - maximum ou valeur moyenne)

Location	Fer total ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Fer dissous ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Fer dissous / fer total (%)	Phase aqueuse	Référence
Great Britain (rural)	0.89-1.79			pluie	Cawse et Peirson , 1972
Great Britain (rural)	3.58			pluie	Peirson et al., 1973
Germany (urbain)	4.12			pluie	Betz, 1976
Northern Nigeria (rural)	23.30			pluie	Beavington et Cawse, 1979
Germany (urbain)	3.80			pluie	Gravenhorst et al., 1980
Dakota and Minnesota, United-States	0.68-2.85			pluie	Thornton et Eisenreich, 1982
Germany	0.27-2.35			pluie	Georgii et al., 1983
Germany	1.02			pluie	Nürnberg et al., 1983
Delaware (California), United- States (coastal)	0.27			pluie	Church et al., 1984
Ontario, Canada (rural)	0.76			pluie	Chan et al., 1986
Great Britain	0.36-1.18			pluie	Radojevic et Clarke, 1987
Great Britain (near the North Sea)	9-670			pluie	Balls, 1989
Sweden 2 sites	0.2-3 0.03-1.81			pluie pluie	Ross, 1990
Darmstadt (urbain) Groß-Rohrheim (rural), Germany	0.63 0.43	0.41 0.18	65 41	pluie	Hofmann et al., 1991

## Etude bibliographique

Germany	0.39-0.98		pluie	Brandt et al., 1994
Poland	0.43		pluie	Brandt et al., 1994
Chernogolovska, Russia (urbain)	5.9-21.4		pluie	Hoffmann et al., 1997
Plynlimon, Mid Wales (rural)	0.0009-6.68		pluie	Wilkinson et al., 1997
Tour du Valat, France (coastal)	0.28		pluie	Guien et al., 1997
Lamto, Ivory Coast (rural)	< 0.02-0.19		pluie	Freydier et al., 1998
Kollo, Niger (rural)	< 0.02-3.18			
Lannemezan, France (rural)	0.03-0.19			
Jaipur, Kota, India (urbain)	5.3		pluie	Manoj et al., 2000
Riyadh, Saudi Arabia (urbain)	0.007-0.40		pluie	Alabdula'aly et Khan, 2000
Paradize, New-Zealand (remote)	0.04		pluie	Halstead et al., 2000
Raipur, India urban	0.8-4-3		pluie	Patel et al., 2001
rural	1.3			
Ajlune, Jordan (rural)	1.64 ± 1.86		pluie	Al-Momani, 2003
Germany	0.21-1.95		neige fondue	Brandt et al., 1994
Germany	2.5		neige fondue	Brandt et al., 1994
Norway	3.64		neige fondue	Brandt et al., 1994
Bakersfield (California), United-States	0.02-0.2		brouillard	Jacob et al., 1984
suburb of Zürich, Switzerland	0.5-2		brouillard	Behra et Sigg, 1990
Zindelen (Zürick), Switzerland	0.3-91.4		brouillard	Joss et Baltensperger, 1991
San Pedro Hill, California, United-States	1-11.3	0.5-11.3	brouillard	Erel et al., 1993
Henninger Flats, California, United-States	2.2-27	2.3-11.6		
San Pietro (Pô Valley), Italy		1-4.6	brouillard	Schwanz et al., 1998
San Joaquim, United-states		5.4-9.8	brouillard	Rao et Collett Jr, 1998
Los Angeles, California, United-States	26		nuage	Waldman et al., 1985
Japan	86.4		nuage	Hosono et al., 1994
Germany	0.5-3.4		nuage	Wobrock et al., 1994
Munich, Germany	0.09-8.3	0.09-2.15	nuage	Sinner et al., 1994
Great Dun Fell, Great Britain	1.8		nuage	Bizjak et al., 1994

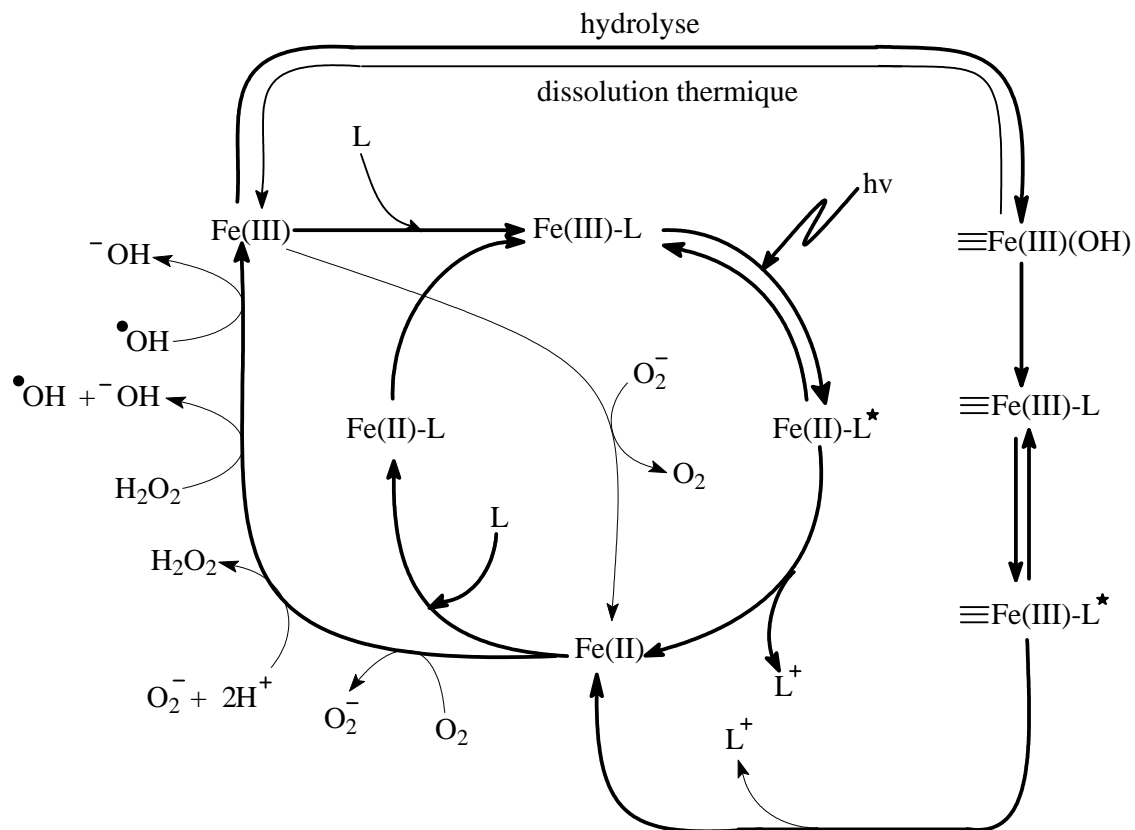
Whiteface mountain, New York, United-States	0.32-0.95	nuage	Khwaja et al., 1995
Whiteface Mountain, United-States	0.08-1.57	nuage	Arakaki et Faust, 1998
Puy de Dôme, France	0.21-3.4	nuage	Marinoni et al., 2003

### ***A-2-Les transformations du fer en solution aqueuse***

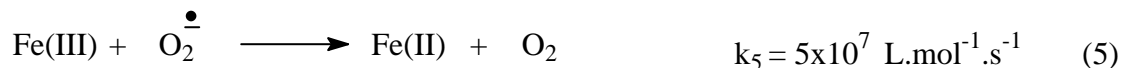
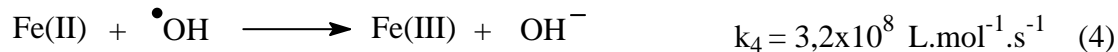
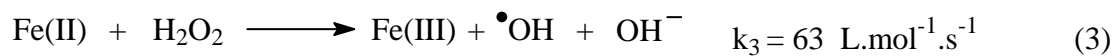
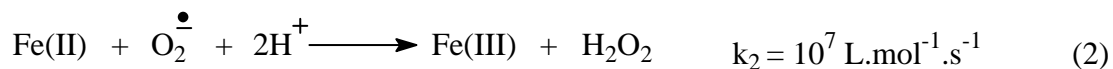
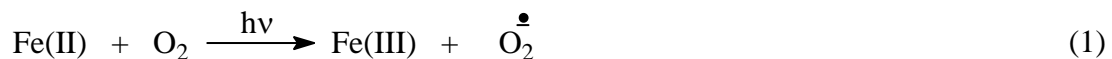
Le fer est employé intensivement dans le traitement des eaux et plus particulièrement des eaux usées. Il est utilisé à la fois comme un coagulant, un adsorbant et un catalyseur redox dans le traitement des eaux depuis plusieurs années. Ces applications très répandues ne posent pas de problèmes particuliers, il est cependant recommandé de ne pas dépasser 5 ppm pour ne pas perturber les écosystèmes. Par contre la difficulté liée à ces applications provient de la chimie aqueuse du fer qui est très complexe et de son interaction avec d'autres espèces.

Une partie de la complexité de la chimie aqueuse du fer est schématisée dans la **figure II.1** dans laquelle les transformations les plus importantes du fer en solution sont représentées. Le fer peut exister en solution très majoritairement sous forme de fer ferreux et fer ferrique. Cependant, il y a également des évidences pour l'existence d'autres états de valence comme le fer(IV) (ferryl) (*Pignatello, 1992*) et le fer(VI) (ferrate) (*Neveux et al., 1994*).

En présence d'oxygène, le fer ferreux sera oxydé en fer ferrique à un taux qui est fortement dépendant du pH. L'augmentation de la vitesse d'oxydation du fer(II) avec le pH a été attribuée à une plus grande réactivité de l'oxygène vis-à-vis des formes  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que pour la forme  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce processus produira le radical superoxyde, qui est une forme réduite de l'oxygène plus réactive. Ce radical superoxyde peut à son tour réagir avec le fer ferreux pour produire  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui permet *via* la réaction de Fenton d'avoir des radicaux  $\cdot\text{OH}$  plus réactifs et plus puissants en terme d'oxydation (*Rose et Waite, 2002*) :



**Figure II.1** : Schéma des différentes transformations de fer(III) et fer(II) qui peuvent se produire en solution aqueuse : Fe(II)-L et Fe(III)-L représentent le fer ferrique et ferreux complexés par un ligand L, ≡Fe(III)(OH) et ≡Fe(III)-L représentent les espèces attachées à la surface d' (oxy)hydroxides de fer et Fe(II) et Fe(III) représentent les ions ferreux et ferrique aqueux.



Le radical  $\bullet\text{OH}$  peut réagir sur le fer(II) pour redonner du fer(III). Le fer ferrique produit peut avoir plusieurs voies d'évolution, il va tout d'abord subir des mécanismes d'hydrolyse qui peuvent le conduire jusqu'à la précipitation sous forme de trihydroxyde de fer ( $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ ). Cependant il faut également noter qu'il peut être complexé par la matière organique (L) et conservé sous forme soluble. Sa réduction est également un processus très probable soit par exemple *via* le radical superoxyde soit par un mécanisme de photooxydoréduction à partir des complexes fer(III)-L formés avec la matière organique. Il faut aussi souligner que les processus de photooxydoréduction généralement observés avec les complexes solubles sont identiques et accompagnés d'un processus de photodissolution à partir des oxy-hydroxydes de fer (*Waite et Morel, 1984*).

Ces processus sont généralement observés dans les systèmes aquatiques naturels (*Waite et al., 1995 ; Emmenegger et al., 2001*). Ils ont un rôle primordial, en maintenant un approvisionnement suffisant du fer soluble pour le phytoplancton marin, maillon essentiel de la chaîne alimentaire (*Price et Morel, 1998 ; Barbeau et al., 2001*).

Comme nous l'avons signalé précédemment, le fer joue également un rôle important dans l'atmosphère, à travers le même type de cycle représenté dans la figure **II.2** (*Behra et Sigg, 1990*). A travers ce cycle, le fer peut intervenir sur tous les autres cycles des éléments importants du compartiment atmosphérique.

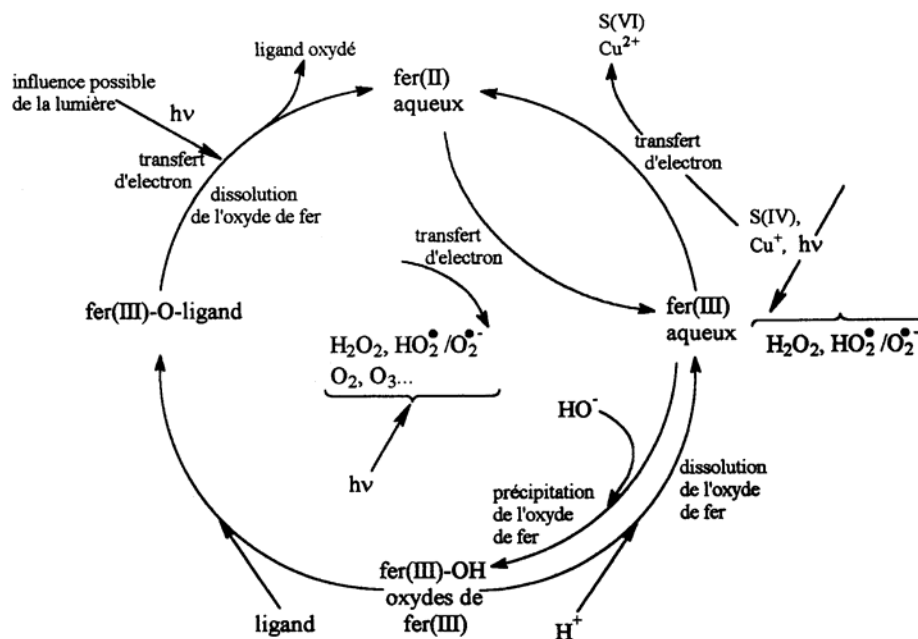


Figure II.2 : Cycle du fer dans l'eau atmosphérique selon Behra et Sigg (1990).

### A-3-Les espèces de fer(III) en solution aqueuse

Le fer dans son état d'oxydation (+3) va former des complexes de faible poids moléculaire tels que :

- Le monomère  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , correspondant au cation  $\text{Fe}^{3+}$  entouré de 6 molécules d'eau, noté plus simplement  $\text{Fe}^{3+}$  (figure II.3).

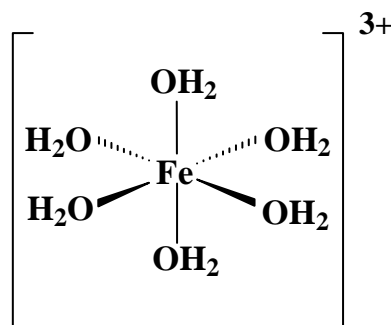
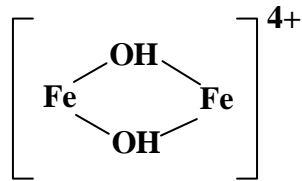


Figure II.3 : Structure octaédrique du complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

- Le monomère  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  dans lequel une molécule d'eau a été substituée par un groupement hydroxyde.
- Le monomère  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  dans lequel deux molécules d'eau ont été substituées par deux groupements hydroxyde.

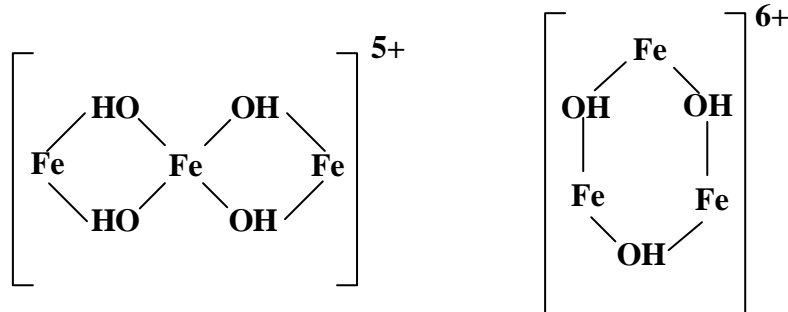
• Le dimère  $[(\text{Fe})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$  ou  $(\text{Fe})_2(\text{OH})_2^{4+}$  dont la structure est décrite dans la figure suivante :



**Figure II.4:** Structure proposée pour le dimère de fer(III) par Sommer et Margerum (1970)

Le fer(III) peut aussi donner des polymères hydrosolubles  $[\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x]^{(3n-m)+}$  tels que :

• Des complexes trimères qui semblent exister sous deux formes possibles,  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$  ou  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_3]^{6+}$  et  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{5+}$  ou  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$  représentées sur la figure suivante :



**Figure II.5:** Structures proposées pour les trimères de fer(III) par Sommer et Margerum (1970)

• Des oligomères, des polymères ou des agrégats de fer(III) solubles sont également présents en solution mais leur structure n'a jamais été identifiée de manière précise.

• Enfin, des oxydes de fer(III) sont également présents sous forme de particules en suspension comme par exemple :  $\alpha$  et  $\gamma$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  (goethite et lépidocrocite),  $\alpha$  et  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite et magnétite) ou encore  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (ferrihydrite).

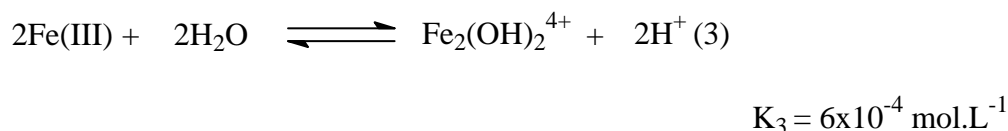
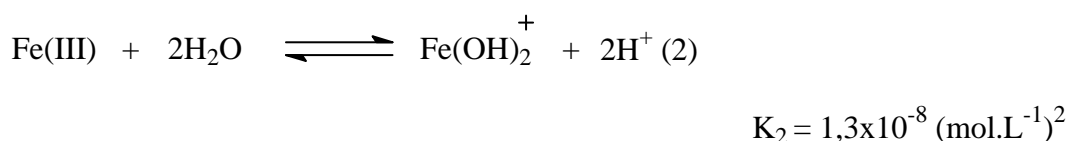
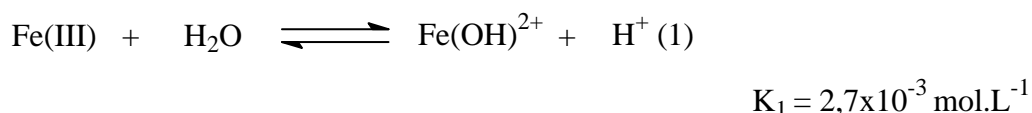


*Dans la suite de la thèse, les molécules d'eau qui complètent la coordination autour du fer ne seront plus indiquées dans les formules chimiques pour des raisons de simplicité.*

Ces différentes espèces de fer(III) ont une réactivité chimique et un comportement sous irradiation distincts en solution aqueuse. Des études antérieures ont montré que la spéciation du fer(III) dépend de plusieurs facteurs dont le pH et la concentration initiale en fer(III).

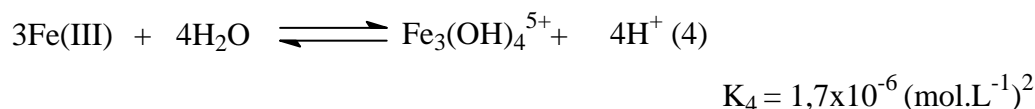
#### A-3-1-Influence du pH

L'influence du pH est directement liée aux équilibres de dissociation qui régissent, en partie, la distribution des différentes espèces de fer(III) en solution aqueuse. Dans des domaines de  $\text{pH} \leq 5$ , plusieurs ions ferriques existent en solution aqueuse :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  et le dimère  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  à plus forte concentration en fer. La distribution de ces espèces est normalement contrôlée et gouvernée par les équilibres suivants :



Les valeurs des constantes d'équilibre ont été déterminées par **Faust et Hoigné (1990)**, à 298 K et avec une force ionique de  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  (**Flynn, 1984**). La proportion de chacun des complexes monomères dépend du pH de la solution.

On peut ajouter une autre réaction d'équilibre du fer(III) qui conduit au complexe trimère.

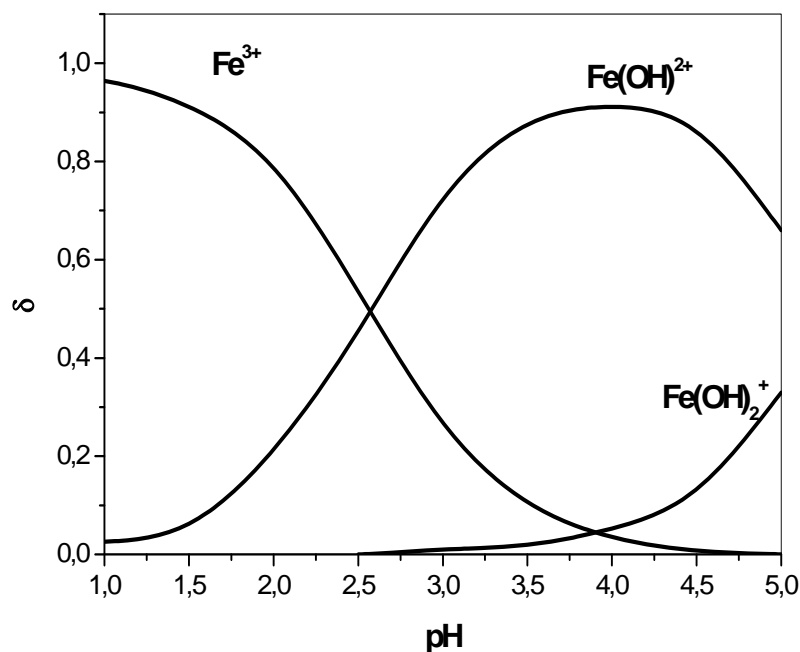


La formation des espèces monomère  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  et dimère  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  a également été décrite à partir de l'espèce  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (**Murray, 1974**).



En ce qui concerne les vitesses des équilibres (1) et (5), **Hemmes et al., (1971)** ont montré que l'équilibre (1) était très rapide par rapport à l'équilibre (5). Ainsi, ils proposent les valeurs suivantes  $k_1 > 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  et  $k_5 = 6,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Ce comportement particulier des complexes aqueux de fer(III) est différent du comportement des complexes  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ou  $\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  pour lesquels  $k_1$  est de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  (**Hemmes et al., 1971**). Pour ces auteurs, la différence est liée au fait que le pK de  $\text{Fe}^{3+}$  est de l'ordre de 2 alors qu'il est de l'ordre de 5 pour les autres complexes cités. Nous pouvons donc conclure qu'après la dissolution des cristaux de fer(III) en milieu faiblement acide, le complexe  $\text{Fe}^{3+}$  existera en faible quantité et le complexe  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  sera rapidement formé.

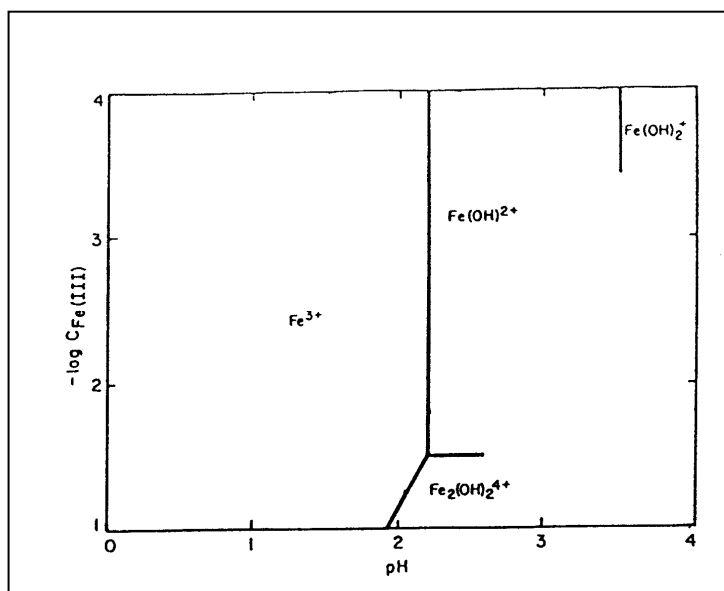
Sur la **figure II.6**, nous avons représenté la distribution des trois complexes aqueux de fer(III) de bas poids moléculaires en fonction du pH. Cette distribution a été déterminée à partir des constantes d'équilibre citées précédemment.



**Figure II.6 :** Diagramme de distribution des complexes monomères de fer(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$

### A-3-2-Influence de la concentration

Les espèces de fer(III) présentes dans la solution dépendent aussi de la concentration initiale en fer(III). En effet, *Flynn (1984)* a établi des domaines de prédominance de ces complexes en fonction à la fois du pH et de la concentration (*figure II.7*).



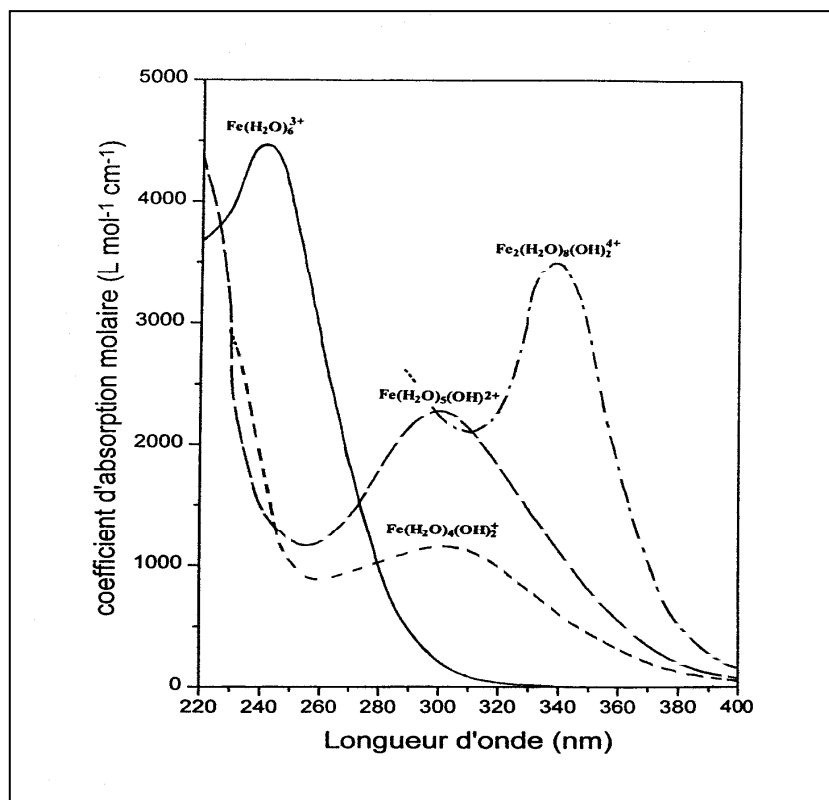
**Figure II.7 :** Domaine de prédominance des complexes de fer(III) en fonction à la fois du pH et de la concentration (*Flynn, 1984*).

D'après la figure ci-dessus, les complexes dimères seront seulement présents dans des solutions très concentrées en fer(III) ( $>5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### A-4-Characterisation des complexes aqueux de fer(III) par spectrophotométrie

Les différences structurales des espèces monomères de fer(III) en solution aqueuse impliquent que leurs spectres d'absorption UV-visible sont différents (*figure II.8*). Le spectre d'absorption d'une solution de fer dépendra donc de la présence et de la proportion de chaque espèce en solution. Il va évoluer en même temps que les équilibres s'instaurent.

- Le spectre d'absorption de UV-visible du complexe  $Fe^{3+}$  ou  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  présente un maximum à 240 nm, avec un coefficient d'absorption molaire de 3850 à 4500  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (*Langford et al., 1975 ; Knight et Sylva, 1975 ; Milburn, 1956*).



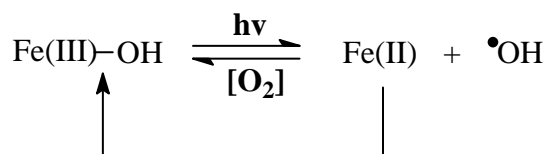
**Figure II.8 :** Spectres d'absorption UV-visible des complexes aqueux de fer(III)

- Le spectre d'absorption UV-visible du complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  ou  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+}$  est caractérisé par un maximum à 297 nm avec un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de  $2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Weschler et al., 1986 et Faust et Hoigné, 1990).
- Le maximum d'absorption du complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  ou  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$  se situe également à 297 nm avec un coefficient d'absorption molaire mal défini, compris entre  $1100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Escot, 1973) et  $1800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Knight et Sylva, 1975).
- Le spectre d'absorption UV-visible du dimère  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  ou  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$  a un maximum à 335 nm avec un coefficient d'absorption molaire variant selon les auteurs de 3500 (Milburn, 1956) à  $8300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Knight et Sylva, 1975).
- Les agrégats solubles de fer(III) (ou colloïdes), espèces que l'on observe dans des solutions vieilles de fer(III) et de concentration inférieure à  $5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , présentent une absorption continue et croissante de 500 à 200 nm. Il n'existe cependant pas de données plus précises sur leur caractérisation en spectrophotométrie UV-visible.

### A-5-Comportement des complexes aqueux de fer(III) sous excitation lumineuse

En 1949, *Evans et Uri (1949)* ont été les premiers à montrer l'activité photochimique des sels ferriques. Ils ont mis en évidence dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ , la photopolymérisation de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle.

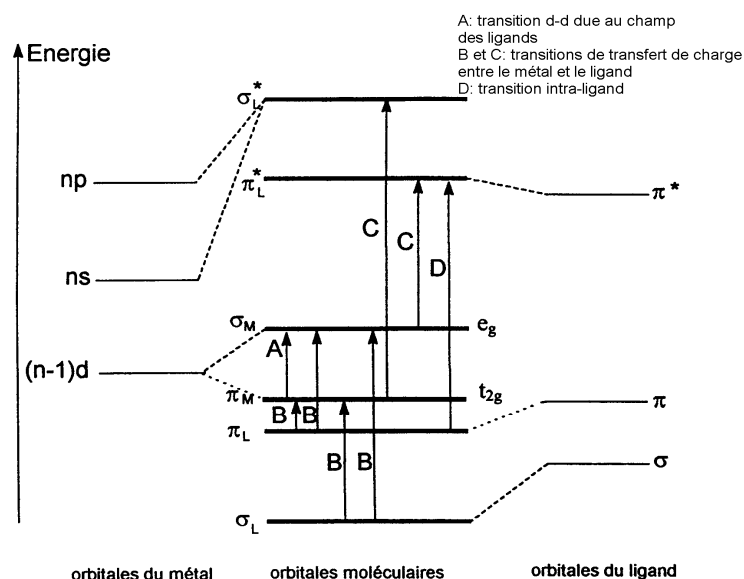
En 1953, *Bates et Uri (1953)* ont montré l'activité des ions ferriques sous la lumière UV. En effet l'irradiation des ions ferriques conduit à l'oxydation des composés organiques en solution. L'agent responsable de cette réaction est supposé être le radical hydroxyle formé *via* la photodissociation de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .



Dans les vingt dernières années, le comportement photochimique des différents complexes aqueux du fer(III) a fait l'objet de nombreuses études. Différents auteurs se sont attachés à déterminer l'efficacité de cette réaction en évaluant les rendements quantiques de formation du fer(II) et des radicaux hydroxyle. D'autre part, ils ont également prouvé que l'efficacité de formation des radicaux hydroxyle dépendait des espèces de fer(III) présentes en solution aqueuse, de la longueur d'onde d'irradiation et du pH.

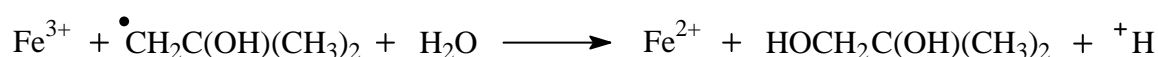
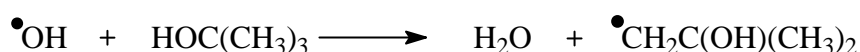
Lors de cette étape, les transitions de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) sont impliquées ; elles sont caractéristiques des complexes de coordination dans lesquels on retrouve des ligands fixés sur un centre métallique. Sur *la figure II.9* est représentée le diagramme énergétique qualitatif des orbitales moléculaires d'un complexe de métal de transition. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux transitions nommées B.

Lorsque l'on irradie un complexe métallique de transition (à une longueur suffisamment énergétique), l'énergie des photons peut être absorbée dans la bande à caractère de transfert de charge du ligand vers le métal et il va y avoir production d'un état excité. Dans cet état excité (LMCT), le ligand et le métal sont potentiellement et respectivement oxydé et réduit. La désactivation de l'état excité peut ensuite avoir lieu soit par séparation des charges en libérant le ligand oxydé et le métal réduit, soit par un processus de désactivation radiative ou non, qui régénère le complexe initial.

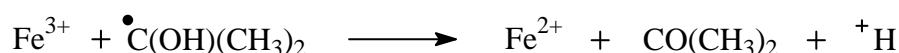
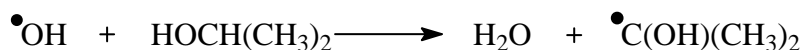


**Figure II.9 :** Diagramme énergétique d'un complexe de métal de transition.

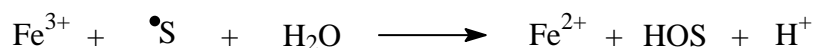
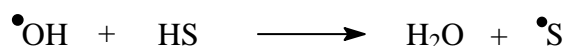
Différents auteurs ont irradié des solutions de fer(III) de concentrations variant entre la  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> en présence de capteur de radicaux  $\bullet$ OH, qui permettent de déterminer le rendement quantique de formation du  $\bullet$ OH. Par exemple **Langford et Carey (1975)** ont utilisé l'alcool terbutylique comme capteur de radicaux  $\bullet$ OH pour suivre la photoformation de  $\bullet$ OH à partir de la photolyse directe de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . La réaction est la suivante :



**Benkelberg et Warneck (1995)** ont eux utilisé le 2-propanol au lieu de l'alcool terbutylique comme capteur de radicaux  $\bullet$ OH qui donne par la suite l'acétone (**Carey et Langford, 1975**).



En général, on peut résumer ces réactions de la manière suivante :



Avec HS qui représente les capteurs des radicaux  $\bullet\text{OH}$ .

#### A-6-Les rendements quantiques de formation de $\bullet\text{OH}$ et fer(II)

Différents auteurs ont déterminé les rendements quantiques de formation du fer(II) et des  $\bullet\text{OH}$  en irradiant des solutions de fer(III) contenant majoritairement l'espèce  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Ces rendements quantiques sont mesurés en utilisant différents capteurs de radicaux  $\bullet\text{OH}$  (isopropanol, alcool terbutylique,...) afin d'obtenir une mesure plus fiable et plus facile à réaliser. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Solution du fer(III)	$\lambda_{\text{irr}}$ (nm)	$\phi_{\bullet\text{OH}}$	$\phi_{\text{Fe(II)}}$	Référence
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ [Acide benzoïque] = $2 \text{ mmol.L}^{-1}$ [HClO <sub>4</sub> ] = $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$	365		0,067	<i>Bates et Uri (1953)</i>
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,0346 \text{ mmol.L}^{-1}$ [HClO <sub>4</sub> ] = $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ en absence de benzène En présence de benzène	313		0,011 0,113	<i>Baxendale et Magee (1955)</i>
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 2,07 \text{ mmol.L}^{-1}$ [HClO <sub>4</sub> ] = $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ [Méthanol] = $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$	313		0,286	<i>Baxendale et Magee (1955)</i>
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Alcool terbutylique	254	0,065	0,130	<i>Langford et Carey (1975)</i>
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 10,0 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ , pH= 4,0 [Alcool terbutylique] = $200 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$	313 360	0,14 0,017		<i>Faust et Hoigné (1990)</i>
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ [Isopropanol] = $2 \text{ mmol.L}^{-1}$ , pH = 2~3	370 280	0,07 0,31		<i>Benkelberg et Warneck (1995)</i>

**Tableau II.2:** Rendements quantiques de formation du fer(II) et des  $\bullet\text{OH}$  dans différentes conditions.

Dans ce tableau, nous pouvons voir que le rendement quantique de formation de radicaux hydroxyle produits par photolyse de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , est dépendant de la longueur d'onde d'irradiation. Les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont formés d'une façon plus efficace lorsque la longueur d'onde d'irradiation est plus courte, c'est-à-dire lorsque l'énergie des photons est plus grande. Ceci est en accord avec le fait que l'éjection des radicaux hydroxyle de la cage de solvant nécessite de l'énergie cinétique en plus de l'énergie demandée pour la transition électronique. Cet excès d'énergie va augmenter avec la diminution de la longueur d'onde d'excitation, ce qui a pour effet d'augmenter la production des radicaux hydroxyle (*Faust et Hoigné, 1990 ; Benkelberg et Warneck, 1995*). De la même manière, nous pouvons remarquer que les rendements quantiques de formation du fer(II) sont également dépendants de la longueur d'onde d'excitation. Ils sont plus importants lorsque la longueur d'onde d'irradiation est plus courte.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'efficacité de la formation des radicaux hydroxyle est fortement dépendante des espèces de fer(III) et de la longueur d'onde d'irradiation. Dans le tableau suivant nous avons répertorié quelques résultats d'études menées sur la formation de  $\bullet\text{OH}$  lors de l'irradiation de solutions aqueuses de fer(III).

Solutions	$\lambda_{\text{irradiation}}(\text{nm})$	$\Phi_{\text{HO}\bullet}$	Référence
$\text{Fe}^{3+}$	254	0,065	<i>Langford et Carey (1975)</i>
	<300	$\approx 0,05$	<i>Benkelberg et Warneck, (1995)</i>
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	280	0,31	<i>Benkelberg et Warneck, (1995)</i>
	300	0,19	
	313	0,14	
	370	0,065	
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	280	0,30	<i>Benkelberg et al., (1991)</i>
	360	0,071	
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,007	<i>Langford et Carey (1975)</i>

**Tableau II.3:** Rendements quantiques de formation des radicaux hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  pour différentes espèces de fer(III).



Dans ce tableau, nous pouvons voir que les complexes monomères  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  sont les espèces les plus photoactives pour la formation des radicaux hydroxyle. Les deux autres espèces de fer(III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ) sont également des sources sous irradiation de radicaux hydroxyle mais ont des rendements quantiques beaucoup moins élevés pour une même longueur d'onde. Nous retrouvons l'effet de la longueur d'onde sur la formation des radicaux hydroxyle déjà mis en évidence d'après les résultats du **tableau II.2**.

Dans le tableau suivant, sont répertoriés quelques résultats d'études menées sur la mesure du rendement quantique de formation du fer(II) lors de l'irradiation de solutions aqueuses de fer(III).

	$\lambda_{\text{irradiation}}(\text{nm})$	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	Référence
$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,010 <sup>a</sup>	<b><i>Knight et Sylva (1975)</i></b>
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,14 <sup>b</sup>	<b><i>Faust et Hoigné (1990)</i></b>
	360	0,017 <sup>b</sup>	
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 92% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,08 <sup>a</sup>	<b><i>Mazellier et al. (1997a)</i></b>
	365	0,055 <sup>a</sup>	
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 10% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,02 <sup>a</sup>	<b><i>Mazellier et al. (1997a)</i></b>
	365	0,008 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> en l'absence d'un piège à radicaux hydroxyle.

<sup>b</sup> en présence d'un piège à radicaux hydroxyle (*t*-BuOH).

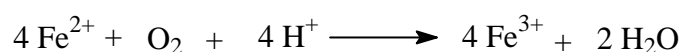
**Tableau II.4:** Rendements quantiques de formation du fer(II) dans différentes conditions.

Nous pouvons voir que les rendements quantiques de formation du fer(II) sont de la même façon que pour ceux de production des radicaux hydroxyle, dépendant de la longueur d'onde d'irradiation et de la nature de l'espèce monomère de fer(III) présente en solution. L'espèce monomère  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est également l'espèce la plus photoactive en termes de formation du fer(II). En effet, sous irradiation à 313 nm, lorsque le pourcentage d'espèces monomères  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , définie comme la concentration d'espèces monomères de fer divisée

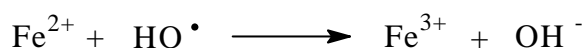
par la concentration de fer total en solution, diminue de 92 à 10%, le rendement quantique de formation de fer(II) diminue aussi de 0,08 à 0,02 (*Mazellier et al., 1997a*).

$$\% \text{ d'espèce monomère} = \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe_{total}]} \times 100$$

Lors de l'irradiation à 313 nm des espèces monomères de  $Fe(OH)^{2+}$ , *Kawaguchi et Inagaki (1993)* ont montré qu'en l'absence de piège à radicaux hydroxyle, la vitesse de formation de fer(II) est constante puis diminue au bout d'une heure. Cette diminution a été attribuée à un processus de réoxydation thermique du fer(II) en fer(III) mettant en jeu l'oxygène dissous dans la solution selon l'équation globale suivante (*Weiss, 1935*):



Ce résultat peut être expliqué également par l'oxydation du fer(II) par les radicaux hydroxyle.



A travers ces résultats, nous constatons qu'en solution aqueuse, dans un domaine de pH compris entre 2,5 et 5,0, l'espèce majoritaire  $Fe(OH)^{2+}$  est également la plus photoactive. Par contre, pour des pH supérieurs à 5,0, la concentration de l'espèce  $Fe(OH)_2^{+}$  devient importante et nous observons la précipitation du fer plus ou moins rapide suivant le pH sous forme de trihydroxyde de fer ( $Fe(OH)_3$ ). Ce phénomène va ralentir fortement la production de radicaux hydroxyle.

Les résultats montrent que pour toutes les études avec le fer en solution aqueuse il est très important de bien connaître et contrôler la spéciation des complexes aqueux de fer(III).

## **B-Photodégradation induite de composés organiques par des complexes aqueux de fer**

### ***B-1-Introduction***

De nombreuses études sur la dégradation photoinduite par des complexes aqueux de fer(III), de composés organiques n'absorbant pas ou peu la lumière solaire ( $\lambda_{abs} \leq 300$  nm) ont été développées.

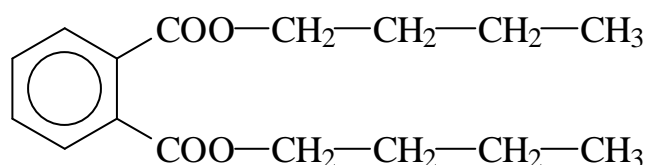
Dans les années 1950, la capacité qu'ont les espèces monomères de fer(III) et plus particulièrement l'espèce  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , à produire des radicaux très oxydants  $\bullet\text{OH}$  ( $E_0 = 2,80 \text{ eV}$ ) et non sélectifs, a été mise en évidence par **Bates et Uri (1953)** ainsi que par **Baxendale et Magee (1955)**.

Cependant, le développement de cette approche a surtout connu son essor au cours des années 90, avec la mise au point des processus d'oxydation avancée (AOP's). De nombreux groupes de recherche ont mis l'accent sur la dégradation photochimique de systèmes contenant des complexes aqueux de fer(III). Ainsi, la dégradation en solution aqueuse sous irradiation artificielle (UV-visible), photoinduite par le fer ferrique, de très nombreux polluants organiques a été étudiée. On peut citer par exemple : 2-chlorophénol (**Kawaguchi et Inagaki, 1994**), 3-chlorophénol (**Mazellier et Bolte, 2001**), 4-chlorophénol (**Mazellier et al., 1999**) et le 2,6-diméthylphénol (DMP) (**Mazellier et al., 1997a**) ; des herbicides de la famille des phénylurées, le diuron (3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée) (**Mazellier et al., 1997b**), l'asulam (4-amino-benzosulfonyl-méthylcarbamate) (**Catastini et al., 2002**) et le monuron (**Mestankova et al., 2004**) ; un plastifiant, le dibutylphtalate (DBP) (**Bajt et al., 2001**) ; des agents tensioactifs, alkylphénols polyéthoxylés (**Brand et al., 1998**) et l'acide benzoïque (**Andreozzi et Marotta, 2004**). Dans tous les cas cités ci-dessus, il faut noter que les molécules n'absorbent pas ou peu la lumière solaire ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ) et donc ne subissent pas de photolyse directe. De plus, ces composés organiques étudiés n'ont pas d'interaction avec le fer ferrique à l'état fondamental.

Si l'on regarde de plus près le mécanisme de dégradation, on peut dire que seule l'étape primaire est identique pour l'ensemble des composés étudiés, étape correspondant à la formation du radical hydroxyle à partir du complexe aqueux de fer(III).

Par contre, la réaction de ce radical hydroxyle sur les composés organiques étudiés est fortement dépendante de leur structure chimique. En effet, une des conclusions importante tirée des nombreuses études réalisées au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire est de dire qu'il est très difficile de prévoir le devenir d'une famille de polluants subissant l'interaction «fer(III)-lumière solaire».

Pour illustrer ce phénomène nous détaillons un peu plus trois études particulières. Dans le cas du dibuthylphtalate (*Bajt et al., 2001*), les auteurs ont mis en évidence une attaque du radical hydroxyle majoritairement sur la chaîne aliphatique. En effet, dans ce cas les deux chaînes aliphatiques sont particulièrement très sensibles à l'attaque par des radicaux hydroxyle, car premièrement elles possèdent chacune 9 atomes d'hydrogène susceptibles d'être arrachés par  $\text{HO}^\bullet$ , de plus deux de ces atomes d'hydrogène sont beaucoup plus labiles car en position  $\alpha$  de la fonction ester (*schéma II.1*) :



*Schéma II.1 : Structure du dibuthylphtalate (DBP)*

La dégradation initiée par l'attaque de radicaux hydroxyle formés par irradiation des complexes aqueux de fer(III) est schématisée de la manière suivante :

- Le radical  $\text{R}^\bullet$  formé peut alors soit réagir avec l'oxygène et former un radical  $\text{RO}_2^\bullet$  instable soit avec le fer(III) pour donner un produit hydroxylé.
- Le radical  $\text{RO}_2^\bullet$  conduira à son tour à la formation du même produit hydroxylé, produit instable qui va rapidement se décomposer en dérivé carboxylique.

Le schéma suivant représente la dégradation de DBP photoinduite par les sels ferriques en solution aqueuse. Il faut également souligner que pour des temps d'irradiation plus longs on arrive à la complète minéralisation du DBP de départ.

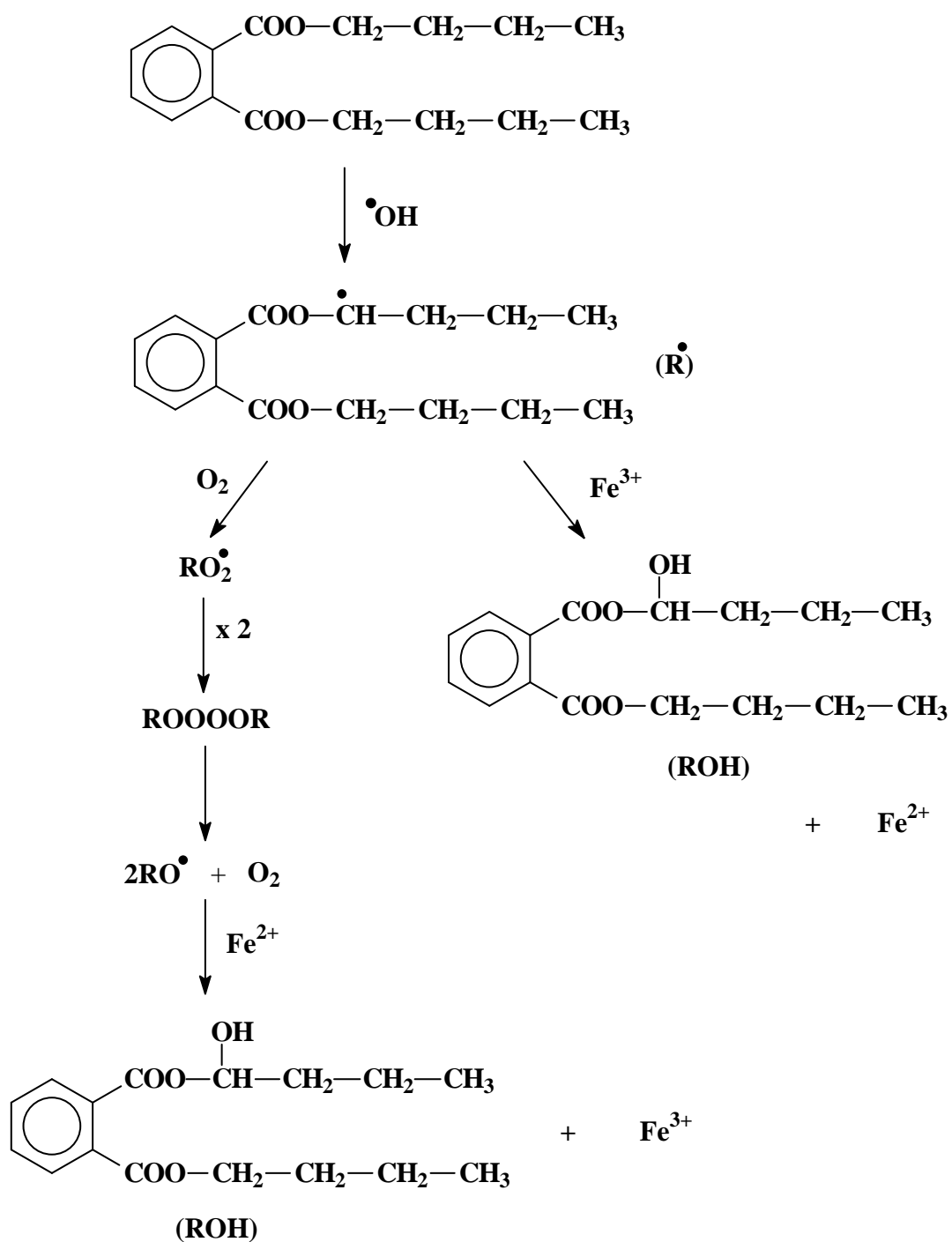
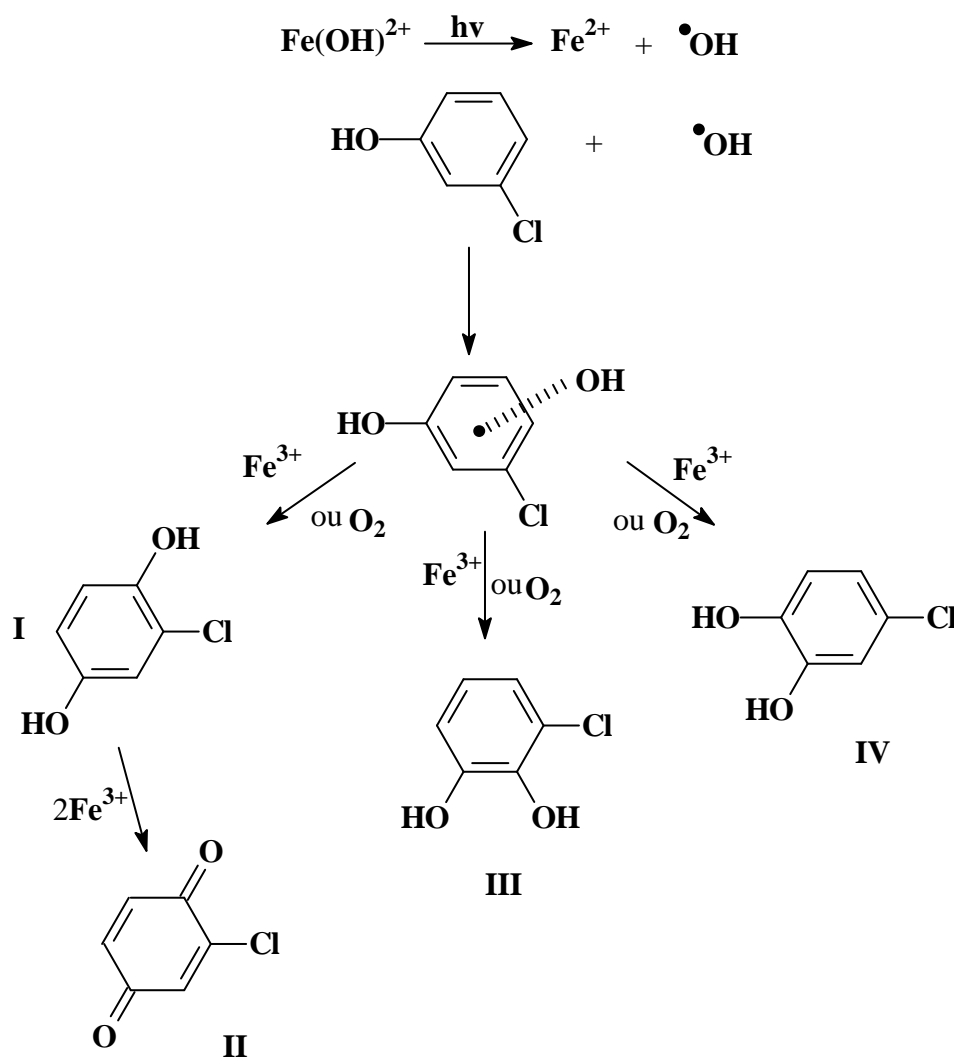


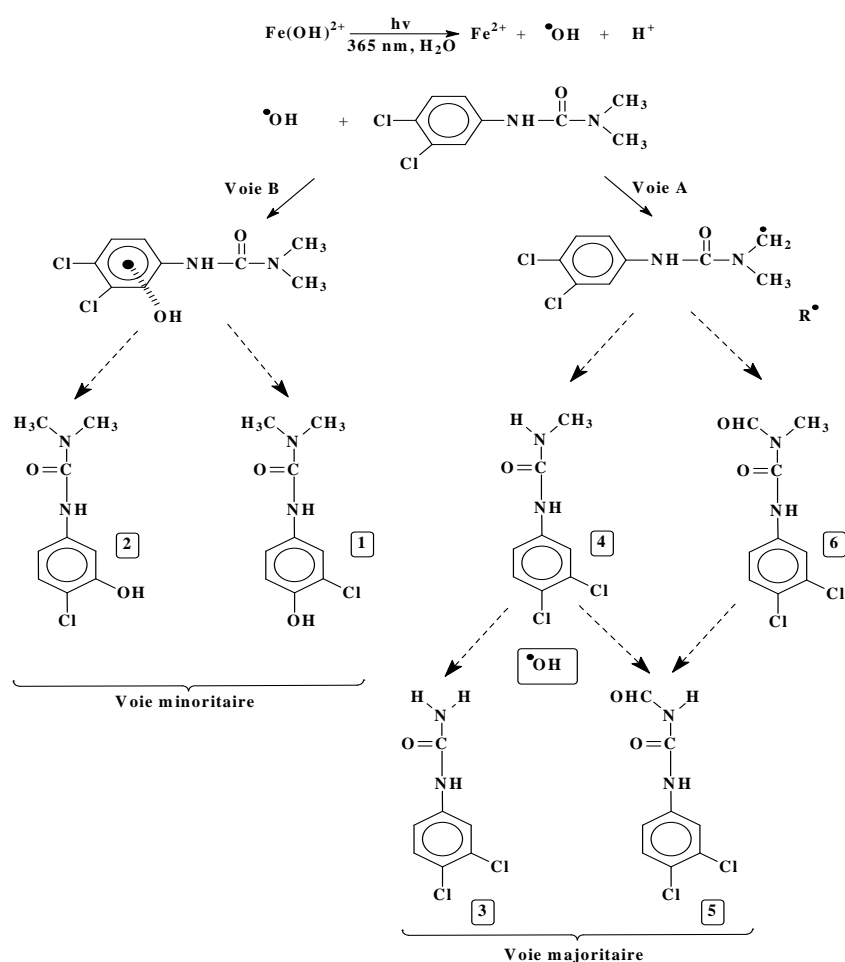
Schéma II.2 : Mécanisme de dégradation du dibutylphthalate (DBP) par les radicaux  $\bullet\text{OH}$ .

Les radicaux hydroxyle peuvent également réagir de manière importante directement sur les noyaux aromatiques. Pour illustrer ce cas, nous présentons comme exemple la dégradation du 3-chlorophénol (3-CP) photoinduite par le fer ferrique (*Mazellier et Bolte, 2001*). En effet, les radicaux hydroxyle produits à partir de la photolyse de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , réagissent rapidement avec le 3-CP en formant un adduit radicalaire avec le cycle aromatique du 3-CP, le radical dihydroxycyclohexadiényle (*Stafford et al., 1994*). L'adduit radicalaire évolue en présence de fer(III) et d'oxygène en conduisant à la formation des dérivés hydroxylés (chlorohydroquinone, 3-chlorocatéchol, 4-chlorocatéchol, et de la chloro-benzoquinone) (*Schéma II.3*) :



*Schéma II.3 : Mécanisme de dégradation du 3-chlorophénol par les radicaux  $\bullet\text{OH}$ .*

Le dernier exemple montre l'intervention des radicaux hydroxyle à la fois sur la chaîne latérale branchée et sur le noyau aromatique. C'est le cas du diuron (*Mazellier et al., 1997b*), où les produits identifiés montrent qu'il existe deux sites d'attaque préférentiels des radicaux  $\bullet\text{OH}$  sur cette molécule. Ce sont les groupes méthyle de la fonction urée et le cycle aromatique (*Schéma II.4*).



**Schéma II.4** : Mécanisme de dégradation du diuron par les radicaux  $\bullet\text{OH}$ .

Cependant grâce à la quantification des photoproduits identifiés il est possible de dire que l'attaque des radicaux  $\bullet\text{OH}$  a principalement lieu par arrachement d'un proton sur l'un des groupes méthyle de la fonction urée (Voie A). Le radical alkyle formé par l'arrachement d'hydrogène peut réagir avec l'oxygène pour former un radical peroxy  $\text{ROO}\bullet$ , et après réarrangement conduit à la formation des deux photoproduits primaires 6 et 4. Par la suite une nouvelle attaque des radicaux  $\bullet\text{OH}$  sur les deux composés précédents (6 et 4) peut expliquer la formation des photoproduits secondaires (5 et 3).

La seconde voie (Voie B) de réaction des radicaux  $\bullet\text{OH}$  passe par la formation d'un adduit radicalaire avec le cycle aromatique du diuron. Cet adduit conduit à la formation des dérivés hydroxylés sur le noyau aromatique (1 et 2).

### ***B-2-La photolyse des complexes organiques de Fe(III)***

#### ***B-2-1-Acides (poly)carboxyliques***

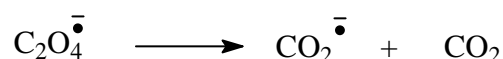
Dans les conditions typiques d'un milieu aquatique naturel, les oxy-hydroxydes et oxyde de fer(III) sont généralement peu solubles. La concentration de fer(III) soluble en équilibre avec ces solides est très faible. La dissolution du fer va cependant dépendre du pH du milieu, plus le pH est bas et plus la quantité de fer soluble sera importante, mais également de la présence d'agents complexants du fer tels que les acides (poly)carboxyliques qui peuvent fortement augmenter la dissolution du fer dans les milieux aquatiques naturels. La présence de ce type de complexe en solution aqueuse pourra avoir également un rôle non négligeable sur la capacité photooxydante du milieu.

En effet, les complexes formés entre les ligands organiques et le fer ont une absorption qui s'étend jusque dans le domaine du visible. Ils pourront donc subir sous irradiation solaire un mécanisme de photooxydoréduction impliquant, comme dans le cas des complexes aqueux, un transfert de charge entre le ligand et le métal. L'absorption de la lumière par ces complexes va conduire à la formation d'espèces radicalaires qui vont être capables d'attaquer et de dégrader d'autres composés chimiques présents dans le milieu.

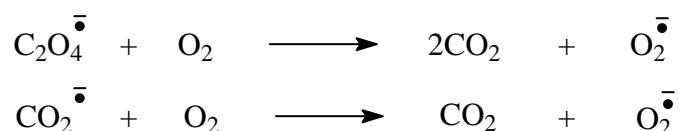
Depuis de nombreuses années, la photooxydation des acides (poly)carboxyliques en présence de fer(III) a été étudiée en terme d'efficacité photochimique par différents auteurs. En 1970, **Balzani et Crassiti (1970)** ont montré que la nature du ligand intervient de manière importante sur la photolyse du complexe. Parmi les groupes fonctionnels organiques dissous dans le milieu aquatique qui vont avoir une interaction avec le fer, nous trouvons donc les groupes carboxylates  $[\text{RC}(\text{O})\text{O}^-]$  (**Thurman, 1985 ; Perdue et Gjessing, 1990**). En général, les polycarboxylates (oxalate, malonate, citrate, ...) sont des agents complexants très forts du fer(III), ces complexes sous irradiation subissent rapidement des réactions photochimiques (**Hoigné et al., 1993 ; Faust et Zepp, 1993**).



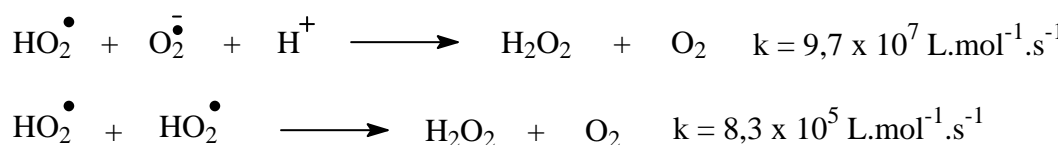
A partir des années 1950, plusieurs études scientifiques ont été réalisées dans le but de vérifier et de quantifier la photolyse directe des complexes ferrioxalate en termes d'efficacité. Ces études ont montré une grande efficacité, par photolyse, du processus de transfert de charge du ligand vers le métal dans les complexes ferrioxalate (*Parker, 1954 ; Parker et Hatchard, 1959 ; Cooper et DeGraff, 1971 ; 1972 ; Miles et Brezonik, 1981*). Plusieurs études effectuées en cinétique rapide ont montré que le ferrioxalate sous irradiation subit une photooxydoréduction intramoléculaire, qui conduit à la formation des espèces radicalaires  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  et  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  (*Parker et Hatchard, 1959 ; Cooper et DeGraff, 1971, 1972 ; Jamieson et Perone, 1972 ; Patterson et Perone, 1973*). En effet, le radical  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  se décompose rapidement en formant le radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  et  $\text{CO}_2$  (*Mulazzani et al., 1986*) :



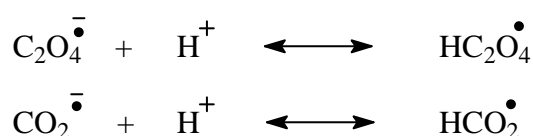
Ensuite, les radicaux formés  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  et  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  vont soit réduire le complexe d'oxalate de fer(III) ou bien vont réagir avec l'oxygène selon les réactions suivantes :



Il faut signaler que la formation de  $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $\text{pK}_a = 4,8$ ) peut donner lieu à la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  via les réactions suivantes :



Simultanément, les auteurs ont constaté que les radicaux  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  et  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  peuvent subir un équilibre de protonation :



Dans la littérature, le pKa du couple  $\text{HCO}_2^{\bullet}/\text{CO}_2^{\bullet-}$  est donné égal à 1,4 (**Buxton et Sellers, 1973**), par contre le pKa de  $\text{HC}_2\text{O}_4^{\bullet}/\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  a été estimé par **Rowan et al., (1974)** de telle manière qu'il est compris entre  $1,4 < \text{pKa} < 4,1$ . Cette notion de protonation est très importante à contrôler puisqu'en général, les radicaux protonés et non-protonés montrent des différences en terme de réactivité (**Zuo et Hoigné, 1994 ; Parker, 1954**).

De nombreuses études, sur la dégradation du complexe entre l'oxalate et le fer(III) ont été effectuées, dans le but d'évaluer les rendements quantiques de formation de fer(II) ( $\phi_{\text{Fe(II)}}$ ). **Hatchard et Parker (1956)** ont montré que la concentration de ferrioxalate, le pH et la température n'influencent pas le rendement quantique de formation de fer(II) ( $\phi_{\text{Fe(II)}}$ ) à 366 nm.

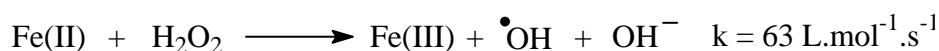
Dans le tableau suivant, nous avons répertorié quelques résultats d'études menées sur la formation de fer(II) lors de l'irradiation de ferrioxalate à différents pH:

$\lambda$ (nm)	Solutions acides		Solutions neutres	
	Hatchard et Parker (1956)	Baxendale et Bridge (1955)	Allmand et Webb (1929)	Livingston (1940)
254	1,25	1,22		
313	1,24		1,59	
365/366	1,21	1,20	1,16	1,14
405	1,14		0,91	
436	1,11	1,04	0,89	0,88

**Tableau II.5 : Rendements quantiques de formation de fer(II) en absence d'oxygène dans différentes conditions.**

Les valeurs importantes des rendements quantiques de formation de fer(II) ( $\phi_{\text{Fe(II)}} > 1,0$ ) et une série de réactions successives formant du fer(II) mettent en évidence la grande efficacité du processus de photooxydoréduction. Nous retrouvons comme dans le cas des complexes aqueux de fer(III) un effet de la longueur d'onde d'irradiation. Plus la longueur d'onde d'irradiation est faible plus le rendement quantique est élevé. Cet effet semble moins marqué en milieu acide.

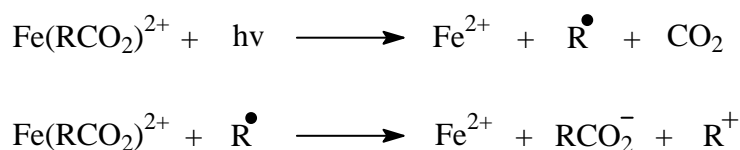
D'autre part, il a été remarqué qu'en présence d'oxygène avec un excès d'oxalate, l'oxydation du fer(II) est très importante et rapide. Ces conditions peuvent entraîner un biais important pour la valeur du rendement quantique de formation de fer(II) (*Livingston, 1940*). Simultanément, les radicaux produits tels que  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  et  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , comme nous l'avons vu précédemment, peuvent réagir aussi avec l'oxygène en formant l'anion superoxyde, qui est une source non négligeable de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une réaction entre le fer(II) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut alors avoir lieu conduisant à la formation de radicaux hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  mais donc également à la diminution de  $\phi_{\text{Fe(II)}}$ .

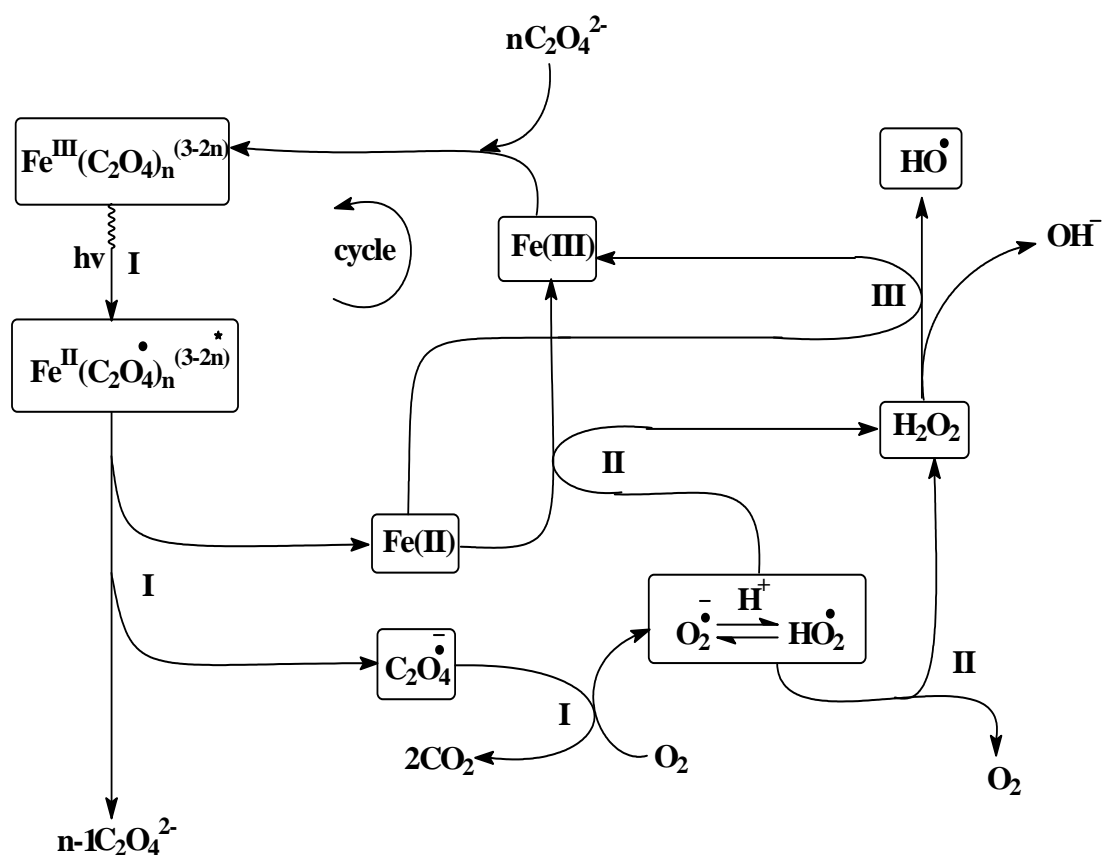


Cette réaction, connue sous le nom de réaction de Fenton, est aussi utilisée aujourd'hui pour induire la dégradation de nombreux polluants organiques ; un exemple récent est le traitement de l'acide 4,4'-diaminostilbène-2,2'-disulfonique en présence de fer(II) et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*Zhu et al., 2001*).

Le mécanisme réactionnel de dégradation des complexes de ferrioxalate peut se schématiser ainsi *figure II.10 (Balzani et Carassiti, 1970)* :

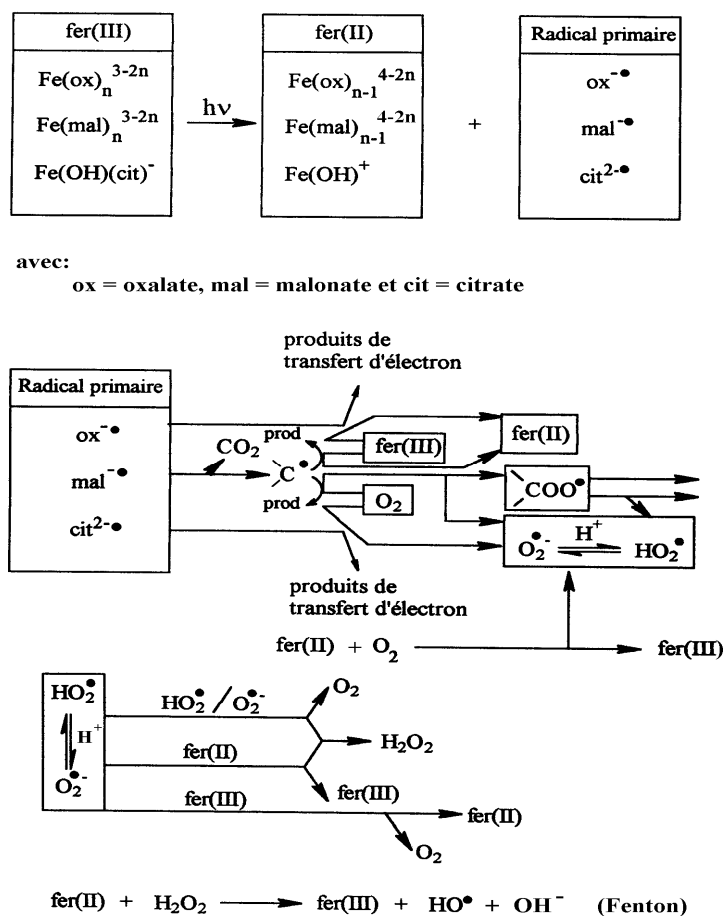
En général, la photolyse des autres carboxylates de fer(III) conduit à la formation de fer(II) et  $\text{CO}_2$  et un photoproduit dû à l'oxydation de ligand. Le mécanisme est généralement similaire au mécanisme de dégradation du ferrioxalate (*Glikman et al., 1965 ; Kuma et al., 1995*).





**Figure II.10 : Mécanisme réactionnel de la photolyse directe de Ferrioxalate.**

Sous irradiation, l'oxydoréduction de polycarboxylates de fer(III) se produit globalement à partir d'un processus photochimique intramoléculaire. Il faut signaler que le radical formé peut réduire par la suite un deuxième polycarboxylate de fer(III). Par conséquent, *Faust et Zepp (1993)* ont proposé le processus de dégradation globale des complexes fer(III)-polycarboxylates (*figure II.11*) :



**Figure II.11 :** Schéma de réaction pour la photolyse des complexes fer(III)-polycarboxylates

Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce processus passe tout d'abord par la formation de radicaux oxalate ( $\text{ox}^{\bullet-}$ ), citrate ( $\text{cit}^{2-\bullet}$ ) et malonate ( $\text{mal}^{\bullet-}$ ) issus de l'irradiation des complexes de fer(III). L'évolution de ces radicaux dépend alors de plusieurs facteurs tels que la concentration en oxygène, la concentration en fer(II), etc. D'après le schéma proposé, on peut dire que ce cycle photochimique (fer(III)/fer(II)) va jouer un rôle très important dans l'environnement. Il représente notamment une source non négligeable de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Dans la littérature, nous constatons que les différents types de polycarboxylates de fer(III) étaient peu étudiés en termes de rendement quantique de formation de fer(II).

D'après ce constat, *Abrahamson et al. (1994)* ont déterminé les rendements quantiques de fer(II) à partir de la photolyse directe de différents types de polycarboxylates de fer(III) à 366 nm en absence d'oxygène et à différents pH. Ils ont montré que les rendements quantiques dépendent de la nature du ligand, de telle façon que les rendements de formation de fer(II) évoluent dans l'ordre suivant: oxalate>tartrate>citrate>isocitrate>malate à pH = 2,7. Lorsque le pH augmente vers 4,0, les rendements quantiques de formation de fer(II) augmentent d'environ 50% pour tous les carboxylates de fer(III), sauf pour le ferrioxalate où le rendement quantique diminue d'environ 50%. D'autre part, les rendements quantiques diminuent généralement de manière importante quand la concentration de polycarboxylates est en excès par rapport à la concentration de départ de fer(III).

Dans le tableau suivant, nous avons répertorié quelques rendements quantiques de formation de fer(II) lors de l'irradiation des solutions aqueuses de différents types de polycarboxylates de fer(III) (*Abrahamson et al., 1994*) :

Acide carboxylique (AC)	$\phi_{\text{Fe(II)}, \text{AC/Fe} = 5^a}$		$\phi_{\text{Fe(II)}, \text{AC/Fe} = 167^b}$
	pH=2,7	pH=4,0	pH=2,9
Acide oxalique	0,65	0,30	0,32
Acide de L(+)-Tartarique	0,40	0,58	
Acide de DL-Tartarique	0,35	0,50	0,29
Acide meso-tartarique	0,31	0,37	
Acide citrique	0,28	0,45	0,17
Acide DL-Isocitrique	0,14	0,37	
Acide L(-) malique	0,21	0,29	
Acide D(+) malique	0,20	0,28	
Acide DL- malique	0,20	0,29	0,26
Acide Succinique			0,13
Acide Formique			0,12

<sup>a</sup> [Fe(III)] =  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, [Acide carboxylique] = 0,0015 mol.L<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> [Fe(III)] =  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, [Acide carboxylique] = 0,050 mol.L<sup>-1</sup>

**Tableau II.6 :** Rendements quantiques de formation de fer(II) pour différents types de complexes carboxylates de fer(III)

**Kuma et al. (1995)** ont étudié la photoréduction de fer(III) dans l'océan, à des pH de l'ordre de 8,0 en présence d'acides carboxyliques. En effet, la présence des différents acides carboxyliques favorise la vitesse de réduction du fer(III) sous irradiation solaire. Suivant la nature de l'acide carboxylique, **Kuma et al. (1995)** ont trouvé que la vitesse de réduction du fer(III) évoluent dans cet ordre: glutarique > tartarique > citrique > malique. Cela est généralement attribué à la photoreactivité plus ou moins efficace du complexe carboxylique de fer(III) formé entre l'acide carboxylique et le fer(III). Si l'on compare aux résultats d'**Abrahamson et al. (1994)**, on retrouve bien que la photooxydoréduction est plus efficace dans le complexe entre le fer(III) et l'acide citrique par rapport au complexe entre le fer(III) et l'acide malique.

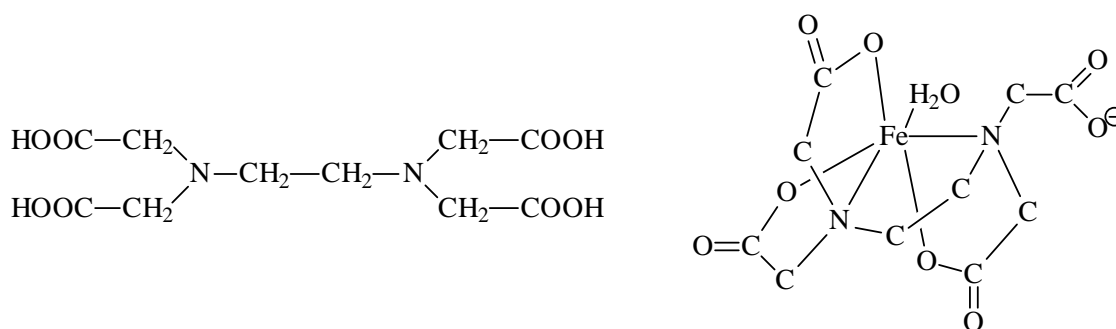
#### B-2-2-Acides amino(poly)carboxyliques

Les acides amino(poly)carboxyliques n'absorbent pas la lumière solaire et par conséquent ne sont pas photodégradables dans l'environnement naturel. Cependant, ces acides amino(poly)carboxyliques sont très largement utilisés dans l'industrie des détergents, la photographie, l'industrie pharmaceutique, l'industrie du textile. Par conséquent, plusieurs auteurs ont montré la présence de ces acides amino(poly)carboxyliques comme l'acide éthylènediaminotétraacétique EDTA, l'acide cyclohexanediaminotétraacétique CDTA, l'acide N-hydroxyéthylènediaminotriacétique HEDTA, l'acide iminodiacétique IDA et l'acide nitrilotriacétique NTA dans les effluents domestiques ou industriels. Cette famille de composés chimiques constitue une source de pollution dont les effets sur le compartiment aquatique peuvent être très dommageables (**Andrianirinaharivelo, 1992**).

Cependant, une des voies d'élimination ou de dégradation de ces acides amino(poly)carboxyliques réside dans leur propriété d'agent complexant. En effet, le processus de complexation entre ces acides et les métaux de transition comme le fer, entraîne la formation d'un complexe qui a une bande d'absorption s'étendant jusque dans le domaine du visible. Ces complexes vont donc pouvoir absorber la lumière solaire et subir des mécanismes de photooxydoréduction.

Ainsi, dans la littérature, de nombreuses études ont été rapportées concernant la formation des complexes métal-acides amino(poly)carboxyliques (*Karadakov et Venkova, 1970 ; Lati et Meyerstein, 1978*) et plus particulièrement la complexation avec le fer (*Ogino et al., 1989 ; Gustavson et Martell, 1963*).

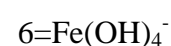
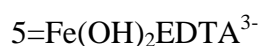
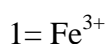
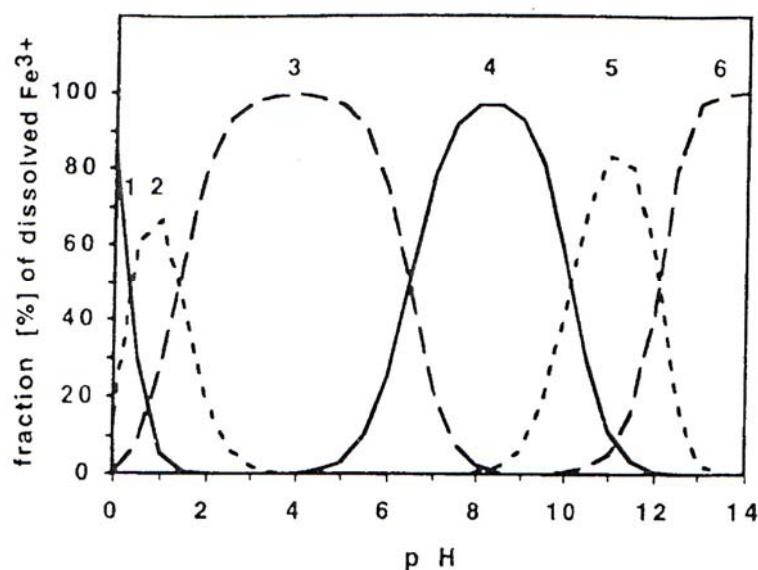
Les processus photochimiques observés à partir de la dégradation des complexes acides amino(poly)carboxyliques-fer(III) ont été décrits dans la littérature. Dans le cas de l'EDTA, employé comme agent chélatant dans les détergents, le complexe fer(III)-EDTA est de stoechiométrie 1-1 (*Nuttal et Stalkir, 1977*) ; sa structure et celle de l'EDTA sont représentées sur le schéma suivant :



**Schéma II.5 :** Structures de l'EDTA et du complexe fer(III)-EDTA.

Le rendement quantique de phototransformation de ce complexe a été évalué à 0,018 à 405 nm, et il augmente lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue (*Kari et al., 1995*). Cette transformation conduit à la formation de fer(II), de dioxyde de carbone, de formaldéhyde, d'acide éthylène diaminotriacétique (ED3A) et complexe fer(II)-EDTA, le fer(II) pouvant être complexé par l'EDTA (*Carey et Langford, 1973*). L'efficacité de ce processus est cependant dépendant de la forme hydrolytique du complexe. Les différentes espèces du complexe de fer(III)-EDTA dépendent du pH (*Stafford et al., 1994*). Dans le domaine du pH compris entre 4,0 et 8,0,  $\text{FeEDTA}^-$  et  $\text{Fe(OH)EDTA}^{2-}$  représentent 100% de l'EDTA mis en solution (*figure II.12*).





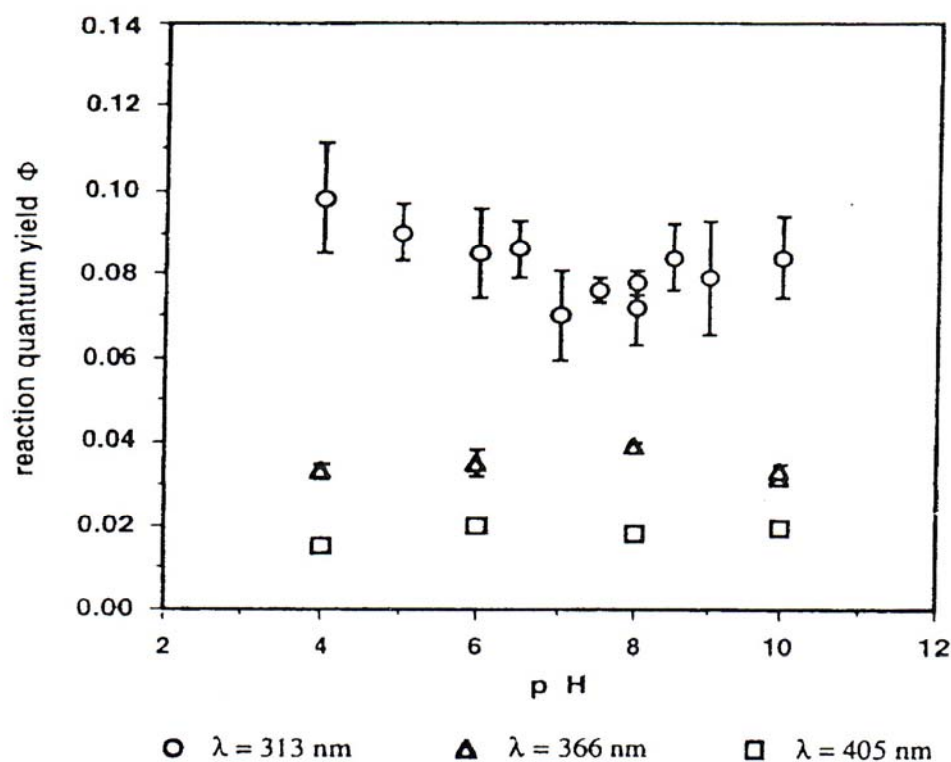
**Figure II.12 :** Distribution des complexes fer(III)-EDTA dans une solution aqueuse en fonction du pH (Günter et al., 1995).

Dans le tableau suivant nous avons répertorié quelques résultats d'études menées sur les rapports des rendements quantiques de formation entre  $\phi_{\text{HCHO}}$ ,  $\phi_{\text{CO}_2}$ ,  $\phi_{\text{Fe}^{2+}}$  lors de l'irradiation du complexe fer(III)-EDTA. HCHO étant un photoproduit de dégradation que l'on retrouve systématiquement avec ce type de complexe :

FeEDTA	$\lambda_{\text{exc}}(\text{nm})$	pH	$\phi_{\text{Fe}^{2+}}/\phi_{\text{CO}_2}$	$\phi_{\text{Fe}^{2+}}/\phi_{\text{HCHO}}$	Référence
$2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	254	Neutre	1,71		Natarajan et Endicott, 1973
$5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	254	Neutre	2,23		Natarajan et Endicott, 1973
$3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	254	Neutre	2,00		Natarajan et Endicott, 1973
$8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	350	9,0		1,7	Carey et Langford, 1975

**Tableau II.7 :** Rapports des rendements quantiques de formation de fer(II), HCHO et  $\text{CO}_2$  lors de l'irradiation de complexes fer(III)-EDTA .

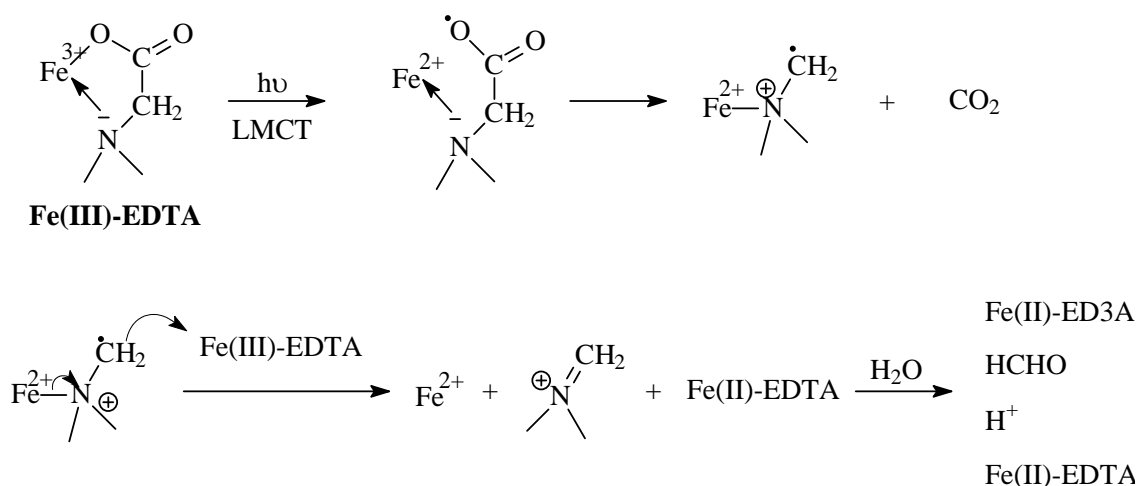
La phototransformation du complexe fer(III)-EDTA dépend également du pH et de la longueur d'onde d'irradiation. Dans la figure suivante, la photoréactivité du complexe est exprimée par les rendements quantiques de formation de fer(II) en fonction du pH et de la longueur d'onde d'irradiation (*figure II.13*).



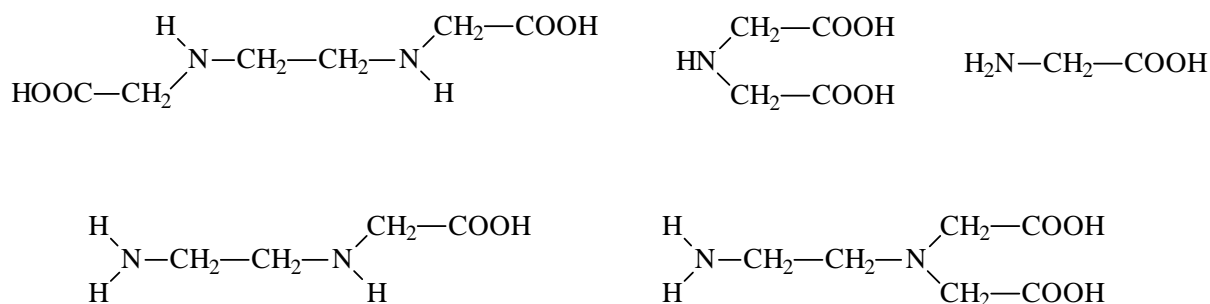
**Figure II.13** : Rendements quantiques de formation de fer(II) lors de l'irradiation du complexe fer(III)-EDTA en fonction du pH et de la longueur d'onde d'irradiation (*Günter et al., 1995*).

Nous retrouvons l'effet classique de la longueur d'onde d'irradiation avec une plus grande efficacité à courte longueur d'onde. L'effet du pH est beaucoup moins marqué et ne semble pas suivre une règle générale.

Le mécanisme primaire de dégradation du complexe fer(III)-EDTA peut se schématiser ainsi selon *Carey et Langford (1973)* :

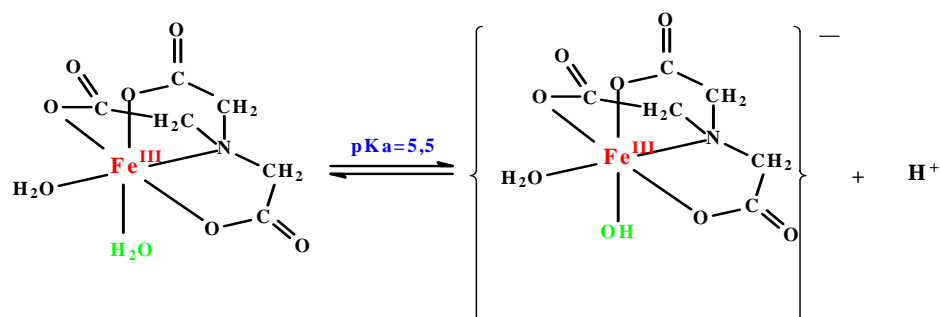


La dégradation se poursuit par des ruptures successives des liaisons C-N du complexe fer(II)-ED3A et donne lieu à la formation des photoproduits suivants :



Le second acide amino(poly)carboxylique qui a été le sujet de nombreuses études est l'acide nitrilotriacétique (NTA). NTA est utilisé comme substitut des phosphates dans les détergents. Dans le cas du complexe fer(III)-NTA, l'étude de la photodégradation a été effectuée au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire. Le complexe fer(III)-NTA est principalement de stoechiométrie 1/1 (*Andrianirinaharivelo et al., 1993 et Nuttal et Stalkir, 1977*). Le complexe fer(III)-NTA existe sous deux formes différentes en fonction du

pH : il y a un équilibre protolytique entre les deux formes, une neutre et une anionique avec un  $pK_a$  égal à 5,5.



En milieu neutre, la forme monohydroxylée du complexe est présente dans la solution. L'irradiation du complexe fer(III)-NTA dans ces conditions (milieu neutre) à 365 nm conduit au phénomène de photodécomplexation. Par contre sous irradiation à plus courtes longueurs d'onde (313 nm) la photodécomplexation est accompagnée d'un processus photorédox intramoléculaire entre le fer(III) et le groupement de carboxylate (*Faust et Zepp, 1993 ; Andrianirinaharivelo et al., 1993*) conduisant à la formation de fer(II) et à une décarboxylation de l'acide nitrilotriacétique.

En milieu acide, *Andrianirinaharivelo et al. (1993)* ont montré que la forme protonée de fer(III)-NTA subit un processus de photooxydoréduction qui varie suivant la longueur d'onde d'irradiation. En effet, l'irradiation à 365 nm de la forme neutre du complexe conduit à un processus de photooxydoréduction entre fer(III) et le NTA. Par contre, sous irradiation à plus courtes longueurs d'onde, la réaction de photooxydoréduction implique un phénomène de transfert de charge entre le fer(III) et un oxygène d'une molécule d'eau complétant l'édifice du complexe fer(III)-NTA. Ces deux processus dépendant du pH de la solution conduisent néanmoins à la formation des mêmes photoproduits qui sont : le fer(II), l'acide iminodiacétique (IDA), le formaldéhyde et le dioxyde de carbone. L'IDA est le produit de dégradation qui pose problème car il est connu comme un composé cancérigène sous certaines formes (dérivés nitrosés), donc potentiellement dangereux pour la santé humaine. Pour cette raison mais aussi dans le but d'aller jusqu'à la minéralisation complète du NTA, des études ont été réalisées à partir de IDA (*Mailhot et al., 1995a*).

D'autre part, *Andrianirinaharivelo et al. (1993)* ont montré que les rendements quantiques de disparition de fer(III)-NTA sont dépendants de la longueur d'onde d'irradiation, ainsi que du pH. En effet comme le montre le **tableau II.8**, les rendements quantiques de disparition de fer(III)-NTA augmentent lorsque la longueur d'onde d'irradiation est plus courte et diminuent fortement quand le pH varie de 4,0 à 7,0.

$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	$\phi_{\text{dis}}$ (à pH= 4,0)	$\phi_{\text{dis}}$ (à pH= 7,0)
254	0,50	0,19
296	0,40	0,18
313	0,30	0,08
334	0,22	
365	0,18	0,09

**Tableau II.8 :** Rendements quantiques de disparition de fer(III)-NTA en fonction de la longueur d'onde d'excitation et du pH.

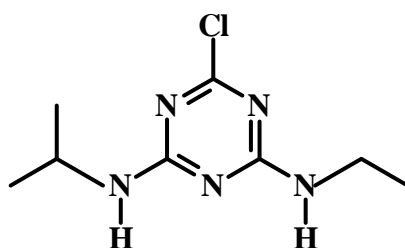
Des études similaires ont été effectuées avec le complexe fer(III)-EDTMP (acide éthylènediamino(tétraméthylènegosphonique). Un processus photorédox intramoléculaire du même type que pour les complexants carboxylés a lieu entre le fer(III) et un groupement phosphonate (*Matthijs et al., 1989*). Des ruptures successives de liaisons C-N conduisent à la formation de groupements orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$ , de fer(II) et d'un composé final incapable de donner lieu à une complexation avec le fer(III) : l'acide N-méthylaminométhylène phosphonique.

*- Il est important de faire remarquer que dans toutes ces études sur les agents complexant du fer, l'avancement de la dégradation (éventuellement la minéralisation) dépend de la capacité des photoproduits à complexer le fer(III). Par exemple, dans le cas du NTA en présence de fer, l'acide iminodiacétique est complexé par le fer uniquement dans des solutions de pH < 3,5. Donc dans de nombreux milieux naturels, la dégradation s'arrête à l'IDA qui est un produit très dangereux dans certaines conditions. L'efficacité des processus de phototransformation des complexes dépend donc fortement de l'agent complexant considéré.*

### ***B-3-Photodégradation de composés organiques induite par des complexes (poly)carboxyliques de fer(III) en solution aqueuse :***

Comme nous l'avons mentionné précédemment la photolyse directe des complexes carboxylate de fer(III) ou aminocarboxylates de fer(III) conduit sous irradiation à l'oxydation des ligands et également à la réduction du fer(III) en fer(II). Il a de plus été montré que les complexes de fer(III) jouent un rôle très significatif sur la production d'espèces réactives comme  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous irradiation (Sedlak et Hoigné, 1993 ; Faust et Zepp, 1993).

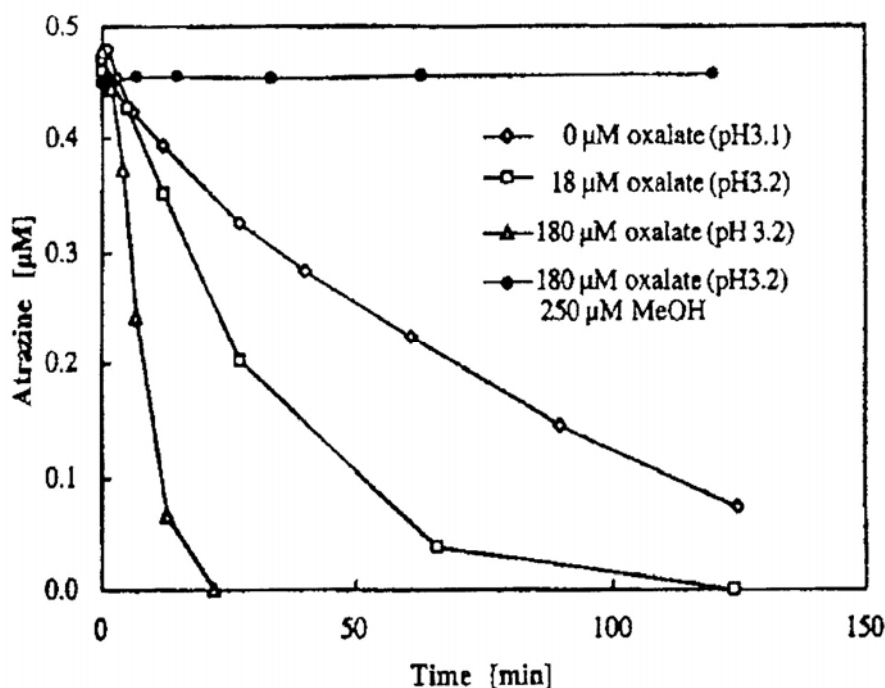
Dans la littérature, les études scientifiques sur la photodégradation de composés organiques induite par des complexes carboxyliques ou aminocarboxyliques de fer sont limitées. La dégradation de ces composés photoinduite par les complexes carboxyliques de fer(III) a été attribuée principalement à l'attaque de radicaux hydroxyles générés par irradiation de ces complexes de fer(III) (Zepp et al., 1992). Ici nous présentons comme exemple la dégradation de la molécule d'atrazine (Schéma II.6) photoinduite par le complexe de ferrioxalate en solution aqueuse (Balmer et Sulzberger, 1999).



**Schéma II.6 : Molécule d'atrazine**

La figure suivante représente la disparition de l'atrazine lors de l'irradiation d'un mélange de ferrioxalate et d'atrazine. L'irradiation réalisée en présence de fer(III) seul, sans oxalate, conduit à la dégradation de l'atrazine. Cette dégradation est attribuée au complexe aqueux de fer(III) qui sous irradiation génère des radicaux hydroxyle capables de réagir sur l'atrazine. En présence d'oxalate  $18 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , la vitesse de dégradation de l'atrazine augmente.

Cette vitesse de dégradation est encore plus élevée en ajoutant plus d'oxalate ( $180 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). En général, la vitesse de dégradation augmente fortement avec la concentration d'oxalate ajoutée en solution aqueuse. D'autre part, lors d'irradiation d'un mélange de ferrioxalate et d'atrazine en présence de méthanol ( $250 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) en solution aqueuse, la dégradation de l'atrazine est complètement inhibée dans ces conditions (*figure II.14*). Le méthanol joue ici le rôle de piège à radicaux générés photochimiquement à partir du complexe ferrioxalate.

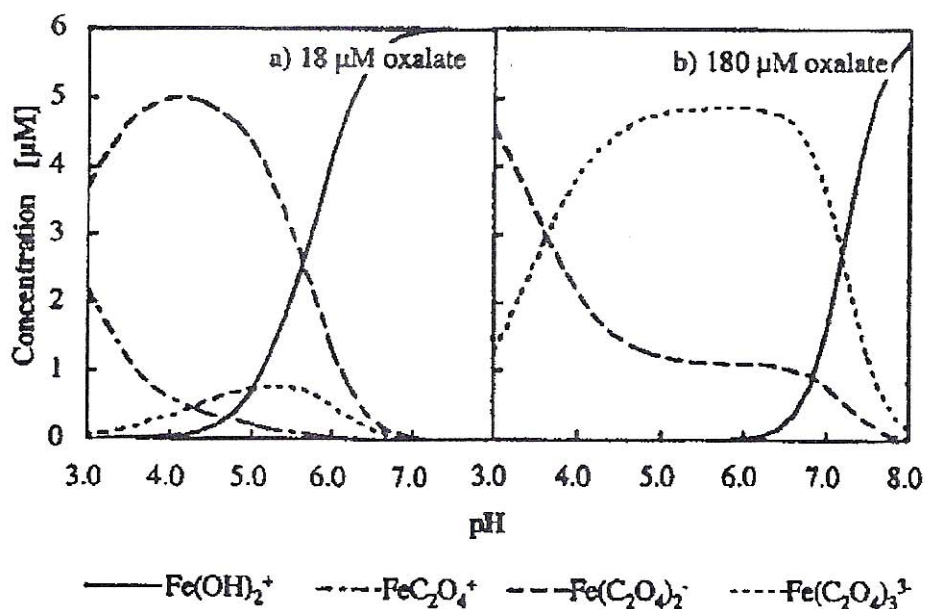


*Figure II.14 : Dégradation de l'Atrazine photoinduite par le ferrioxalate*

*Balmer et Sulzberger (1999)* ont regardé de manière précise l'influence de la concentration en oxalate et l'influence du pH de la solution sur la photoactivité du ferrioxalate. Ils ont remarqué la formation d'espèces très photoactives de di et tri-oxalates lorsque la concentration d'oxalate augmente en solution aqueuse (oxalate =  $180 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). D'autre part, ils ont montré l'effet du pH sur la dégradation sous irradiation de l'atrazine en présence de ferrioxalate. Ils ont mis en évidence que la vitesse de disparition de l'atrazine augmente dans cet ordre de pH :  $7,5 < 5,6 < 3,2 < 4,3$  en présence de  $18 \mu\text{mol.L}^{-1}$  d'oxalate.

En revanche, lorsque la concentration en oxalate est égale à  $180 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , la vitesse de dégradation de l'atrazine augmente dans cet ordre de pH :  $7,9 < 3,2 < 4,6 \approx 5,4$ . *Balmer et*

*Sulzberger (1999)* ont attribué ces résultats à plusieurs processus en compétition. Premièrement, le pH et la concentration d'oxalate en solution aqueuse influencent et contrôlent la spéciation des complexes de fer(III) et donc ainsi la vitesse de photolyse via ces complexes. (*figure II.15*).



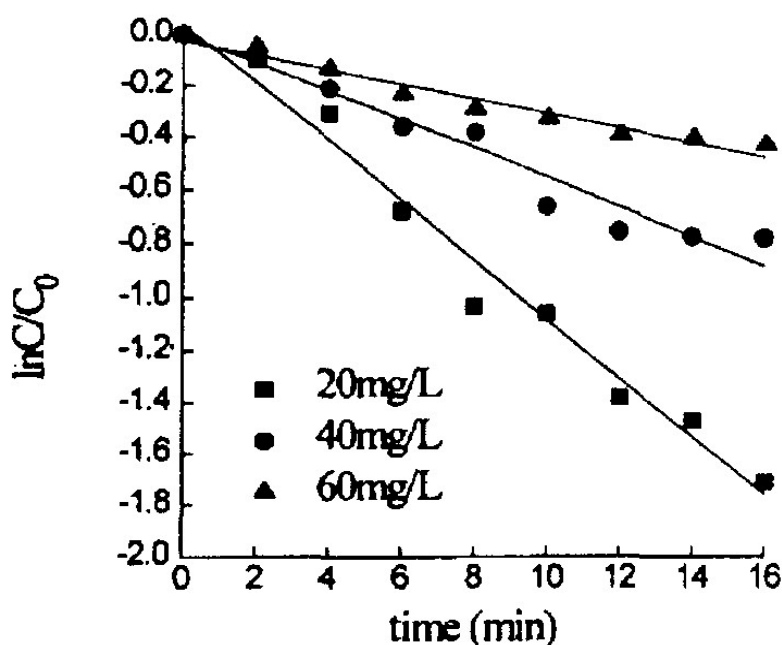
**Figure II.15 :** Distribution du complexe de ferrioxalate en fonction de la concentration d'oxalate et du pH

Deuxièmement, ils ont noté que le pH et la concentration d'oxalate influencent également très fortement la concentration et la spéciation du fer(II) formé. Ainsi son oxydation en fer(III) sera plus aisée en milieu neutre, en présence d'oxalate et par réaction avec  $H_2O_2$  formé lors du processus photochimique. De plus, parallèlement à l'attaque des radicaux hydroxyle sur l'atrazine, les radicaux hydroxyle peuvent aussi réagir avec l'oxalate ce qui implique une compétition en terme de réactivité pour les radicaux hydroxyles formés sous irradiation.

Nous présentons comme deuxième exemple, la dégradation de colorants photoinduite par le complexe fer(III)-citrate en solution aqueuse.



*Deng et al (1998)* ont étudié la dégradation de cinq colorants (C.I. rouge réactif 2, C.I. bleu réactif 4, C.I. noir réactif 8, C.I. rouge basique 13, C.I. jaune basique 2) photoinduite par le citrate de fer(III) en solution aqueuse ( $\text{pH} = 2,0$ ) ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ). Lors de l'irradiation, la photolyse des complexes de citrate de fer(III) conduit à la formation de radicaux très réactifs, qui peuvent ensuite induire la dégradation du colorant. Sur la figure suivante sont représentées les différentes cinétiques de disparition d'un colorant photoinduite par le citrate de fer(III) en fonction de la concentration initiale de colorant. On peut remarquer que la vitesse de dégradation du colorant diminue quand sa concentration initiale augmente en gardant la même concentration initiale de citrate de fer(III) (*figure II.16*).



**Figure II.16 :** Disparition du colorant à ■ 20  $\text{mg.L}^{-1}$ , ● 40  $\text{mg.L}^{-1}$  et ▲ 60  $\text{mg.L}^{-1}$  sous irradiation ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ) en présence de fer(III) : Citrate ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

De plus, *Deng et al. (1998)* ont évalué les constantes de vitesse de photodégradation des différents colorants sous irradiation en présence de citrate de fer(III) (*fer(III)*:  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,

*citrate* :  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (**tableau II.9**). Les résultats montrent que les vitesses de disparition dépendent fortement de la structure du composé organique mis en solution.

Colorants	$k_{\text{disp}}$ (constante de vitesse en $\text{min}^{-1}$ )
C.I rouge réactif 2	0,1125
C.I. bleu réactif 4	0,0169
C.I. noir réactif 8	0,0172
C.I. rouge basique 13	0,0536
C.I. jaune basique 2	0,0518

**Tableau II.9** : Constantes de vitesse de dégradation des colorants photoinduite par le citrate de fer(III) sous irradiation.

Une étude a également été menée sur le rapport entre la concentration de fer(III) et celle de citrate mises en solution. Ce rapport va déterminer et influencer la distribution des différents complexes en solution aqueuse et donc influencer fortement les processus de photodégradation des colorants. Sur le tableau suivant nous avons répertorié les différentes vitesses de dégradation des colorants en fonction du rapport entre les concentrations en fer(III) et en citrate en solution aqueuse et sous irradiation à  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (**tableau II.10**):

Rapport de la concentration		Vitesse de disparition du colorant ( $\text{min}^{-1}$ )
Fe(III) ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )	Cit <sup>3-</sup> ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )	
1	4	0,1283
1	2	0,1125
1	1	0,0862
2	1	0,0638
4	1	0,1001

**Tableau II.10** : Effet du rapport  $[\text{Fe(III)}]/[\text{Cit}^{3-}]$  sur la vitesse de photodégradation du colorant (C.I rouge réactif 2, 20mg/L) en solution aqueuse ( $\text{pH} = 2,0$ ,  $\lambda = 313 \text{ nm}$ ) .

Cette étude bibliographique montre que le fer(III) joue un rôle important dans le processus de dégradation des polluants organiques ainsi que pour leur minéralisation en milieu aqueux, en produisant des radicaux hydroxyle. Ces radicaux ont été clairement mis en évidence dans plusieurs études par excitation du complexe monomère  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Cependant, les différentes études montrent que ce processus de décontamination reste dépendant de plusieurs paramètres tel que le pH, la concentration d'oxygène, ...

Parallèlement, des études ont été consacrées à la stabilité et à la dégradation de complexes métalliques ML, présents dans l'environnement, avec pour objectif d'étudier leur devenir dans les milieux naturels.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'impact photochimique des complexes de fer(III), sur le devenir de polluants organiques et inorganiques. Pour cela, nous avons choisi deux molécules « modèles », un polluant organique, le 4-chlorophénol et un polluant inorganique, le Chrome(VI).

Les ligands L retenus dans cette étude sont l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide citrique. Le complexe de FeNTA est utilisé comme un modèle tout à fait représentatif des complexes de fer présent dans la matière organique naturelle. L'acide citrique a été retenu du fait de sa présence dans l'environnement, en effet il peut être à la fois généré et consommé par les micro-organismes.

Pour aboutir à la réussite de cette étude, nous envisageons d'étudier avec une approche mécanistique et cinétique la dégradation du 4-chlorophénol et la réduction du Cr(VI).

### **C- Abondance naturelle du chrome et source de pollution**

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans le minerai de plomb rouge (Crocoïte) à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ces composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence de chrome. Le chrome fut utilisé au début du XIX<sup>ème</sup> siècle dans les procédés de pigmentation aux bichromates, mis au point par Alphonse Louis

Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Il n'est pas surprenant, compte tenu de toutes ces qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées de par le monde dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Alors que le chrome en très faible quantité, « à l'état de trace », est essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner de graves dommages pour la santé. Les quantités très importantes de chrome dispersées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes.

### ***C-1-Abondance naturelle***

Le chrome se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

#### ***C-1-1-Abondance dans les roches et les sols***

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de  $125 \text{ mg.kg}^{-1}$  avec des valeurs généralement comprises entre 80 et  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$  (*Losi et al., 1994a*). Il est largement présent dans les roches ignées où le chrome trivalent peut se substituer au fer(III) car leurs rayons ioniques sont très proches ( $r(\text{Fe(III)}) = 0,067 \text{ nm}$  et  $r(\text{Cr(III)}) = 0,064 \text{ nm}$ ). Il se substitue aussi à Fe(III) et à Al(III) dans d'autres minéraux, comme dans les tourmalines, les micas et les grenats. Les traces de chrome sont souvent responsables de la couleur de ces minéraux comme le vert de l'émeraude et le rouge du rubis. La teneur en chrome des sols est largement dépendante de leur nature. La concentration moyenne d'un sol est autour de  $40 \text{ mg.kg}^{-1}$  avec des variations entre 10 et  $150 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Le **tableau II.11** présente les concentrations en chrome rencontrées dans différents échantillons de roches et minéraux :

Roches/Minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
Cr en ppm / mg.kg <sup>-1</sup>	2900/3200	300/400	450	150/200	50	5/25	5

**Tableau II.11 :** Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux (Govindaraju, 1984).

#### C-1-2- Abondance dans les eaux naturelles

L'altération et l'érosion des roches est une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturelle libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines.

Dans les eaux douces, la concentration en chrome est en général comprise entre 0,1 et 6,0 µg.L<sup>-1</sup> avec une moyenne à 1 µg.L<sup>-1</sup> alors que l'on trouve une moyenne de 0,3 µg.L<sup>-1</sup> dans les eaux de mer avec une variation plus importante des valeurs (0,2 jusqu'à 50 µg.L<sup>-1</sup>) (Losi *et al.*, 1994b). La concentration en chrome de certaines eaux peut atteindre des valeurs assez élevées, jusqu'à 800 µg.L<sup>-1</sup> dans les eaux de drainage dans San Joaquin Valley en Californie, en raison de l'irrigation de zones agricoles où les sols contiennent des valeurs élevées en chrome (Deverel *et Millard.*, 1988). La concentration dans les eaux est étroitement liée à la concentration des sols adjacents.

#### C-1-3- Abondance dans l'atmosphère

Les teneurs en chrome dans l'atmosphère varient aussi beaucoup selon la localisation. Des zones comme l'Antarctique ou le Groenland présentent des valeurs de l'ordre 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-3</sup> µg.m<sup>-3</sup>. Ces valeurs considérées comme des valeurs basales dues aux poussières constituées de particules de sol amenées par le vent (50.10<sup>3</sup> tonnes par an) ou dispersées par l'activité volcanique (1.10<sup>3</sup> tonnes par an). En comparaison, des analyses effectuées sur des échantillons collectés en zone urbaine présentent des concentrations pouvant atteindre 0,03 µg.m<sup>-3</sup> valeurs largement dépassées dans des zones proches d'industries de l'acier (Losi *et al.*, 1994b).

#### **C-1-4-Le chrome et l'industrie**

Dans le monde, 17000 tonnes de chrome sont produites annuellement. La France en utilise 1200 tonnes et en exporte plus de 2300 tonnes. La société de Delachaux est le premier producteur européen de chrome par aluminothermie et occupe le 3<sup>ème</sup> rang mondial ([www.scf.fr](http://www.scf.fr)). Le chrome métal est utilisé dans les superalliages (en présence de nickel et de cobalt), dans la fabrication des pigments et de bandes magnétiques ainsi que pour les soudures électriques et électroniques. Pour le chromage des pièces métalliques, le dépôt de chrome est effectué par électrolyse qui a pour but de recouvrir d'une faible épaisseur les pièces métalliques essentiellement nickelées. Le chrome pour cette utilisation a deux finalités : la couche finale a un rôle esthétique mais aussi protecteur permettant d'éviter le ternissement de la surface de nickel par sulfuration. Le chrome apporte une excellente résistance à l'usure, aux frottements, à la corrosion, une grande dureté de surface et des propriétés antiadhérentes. On trouve la technique du chromage dans l'industrie automobile, l'aéronautique, pour les arbres de transmission des machines-outils, pour les appareils de mesure et les moules pour plastique. Le chrome est aussi utilisé pour ses propriétés fongicides dans le traitement du bois. L'ancienne technique pour protéger le bois consistait à carboniser le bois mais ce procédé rendait celui-ci extrêmement cassant. L'utilisation du sulfate de cuivre et le chlorure de zinc posait un problème d'extraction par l'eau de ces produits. L'ajout de chrome améliore significativement la fixation des composants actifs comme le cuivre et l'arsenic. Les mélanges les plus utilisés sont l'ACC (Arsenic, Cuivre, Chrome) et le BCC (Bore, Cuivre, Chrome).

Cependant, le stockage inadapté et des structures défailtantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles, le sol étant le plus touché avec  $900.10^3$  tonnes de chrome rejeté par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ  $140.10^3$  tonnes par an et l'atmosphère avec  $30.10^3$  tonnes par an.

#### **C-1-5-Exemple d'une pollution par le chrome : le site de Joseph Forest Products à Wallowa county, Oregon, Etats-Unis**

Une industrie de traitement du bois, située sur un site de 75 hectares, a été détruite en 1974 par un incendie. Des milliers de litres de produits pour traiter le bois se sont écoulés

directement dans le sol. La compagnie fit faillite en 1984 et ne put assumer l'assainissement du site demandé par le département de la qualité de l'environnement de l'état de l'Oregon. Des analyses de l'EPA (Environmental Protection Agency) en 1985 révélèrent de hautes concentrations en arsenic et en chrome dans les sols. De plus, cette contamination avait atteint les nappes phréatiques de la région. Les premières investigations démontrèrent que l'eau potable, fournie par une entreprise située près du site, était menacée par la contamination. L'EPA décida d'excaver plus de mille tonnes de sol fortement contaminé et installa une barrière d'accès. Ces mesures assurèrent une qualité de l'eau pendant que l'EPA dirigeait une analyse de risque et prévoyait un plan de traitement à long terme du site. Le site fut placé sur la NPL (National Priorities List des Etats-Unis) le 31 mars 1989. En septembre 1992, l'EPA entreprend le traitement du site qui inclut l'excavation des terres polluées, la démolition des anciens bâtiments, la mise en décharge du sol pollué et des débris, l'élimination des containers de stockage, et le suivi de la qualité de l'eau de traitement du site s'est achevé en mai 1993. Au total, plus de 6000 tonnes de sol et de débris ont été envoyés en décharge. La qualité de l'eau a été suivie encore pendant trois ans. La dernière investigation du site date de septembre 1998 et a confirmé que le site ne présentait plus de risques. Le site a été rayé de la NPL le 4 novembre 1999 ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)).

## ***C-2-Spéciation du chrome***

### ***C-2-1-Etats d'oxydation***

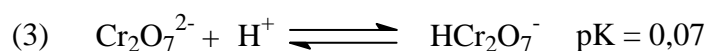
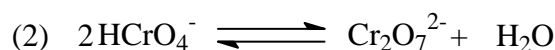
Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de -2 à +6. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes +3 et +6 (Cr(III) et Cr(VI)). La forme (III) est considérée comme la forme la plus stable dans l'environnement.

### ***C-2-2- Le chrome hexavalent, chrome(VI)***

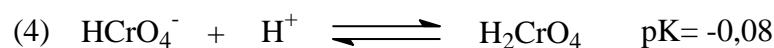
Le chrome(VI) est un puissant oxydant, on le retrouve sous des formes d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau. Mis en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ , et différentes formes acides. Le spectre UV-visible du chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,

présent en milieu basique, est caractérisé par deux bandes intenses à 273 nm ( $\epsilon = 3650 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et 372 nm ( $\epsilon = 4600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). En milieu acide, le spectre d'absorption de  $\text{HCrO}_4^-$  présente également deux bandes mais d'intensité plus faibles, dont les maximums se situent à 260 nm ( $\epsilon = 2300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et 350 nm ( $\epsilon = 1600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Un épaulement, beaucoup moins intense que les bandes précédentes, apparaissant à 440 nm, est également caractéristique de la forme acide.

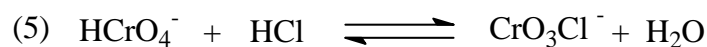
Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome(VI) ont été décrits dans la littérature (*Linge et Jones, 1968 ; Tong et King, 1953; Haight et al., 1964*) :



En milieu très acide, en présence d'acide nitrique ou d'acide perchlorique, on peut avoir la formation de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  :



En présence d'acide chlorhydrique, à  $\text{pH} < 0,5$ , la forme acide prédominante est  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  (*Balzani et Carassiti, 1970*).



Il existe également un équilibre de dimérisation représenté dans l'équation (2). Cet équilibre entre la forme monomère  $\text{HCrO}_4^-$  et le dimère  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ne dépend pas du pH dans la zone de pH compris entre 2 et 4,5, mais uniquement de la concentration totale de chrome(VI). Les concentrations de chaque espèce peuvent être calculées à partir de l'équation suivante (*Pourbaix, 1963*) :

$$k_d = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = 48 \text{ mol.L}^{-1}$$



Dans les conditions généralement rencontrées dans des eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. Ainsi pour une concentration en chrome de l'ordre de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 7,0$ , le rapport  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$  est égal à 0,04. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt que de l'ion bichromate.

La solubilité du chrome(VI) dans l'eau peut être très importante mais tout dépend du cation auquel il est associé.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (carapataïte) présente une solubilité de  $38,96 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  alors que les complexes  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$  et  $\text{BaCrO}_4$  présentent des solubilités beaucoup moins importantes de l'ordre de  $0,005.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$  à  $18^\circ\text{C}$  et  $50.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  respectivement (*Pascal, 1957*).

### C-2-3-Le chrome trivalent, chrome(III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Il forme notamment de nombreux complexes de coordination, souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ , seul  $\text{OH}^-$  se complexe de façon significative avec le chrome(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le Chrome(III) se retrouve en solution aqueuse sous forme de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  la plus fréquemment rencontrée aux pH naturels est connue pour être très faible. Certains composés, notamment des composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi sa précipitation à des faibles valeurs de pH.

La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de  $\text{CrO}_4^{2-}$  et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec des ligands organiques.

### ***C-3-Réduction de chrome(VI) en chrome (III) en solution aqueuse***

Le chrome(VI), sous forme de  $\text{HCrO}_4^-$ , peut oxyder la forme réduite de tous les couples dont le potentiel standard est inférieur à 1,35 V. Par conséquent, la réduction du chrome(VI) peut avoir lieu en condition standard en présence de fer(II) puisque le potentiel standard du couple fer(III)/fer(II) est de 0,77 V (*Handbook, 82<sup>nd</sup> Ed, 2001*). La présence de composés soufrés réducteurs ou de la matière organique tels que les acides fulviques et humiques augmentent la réduction du chrome(VI) surtout si le taux d'oxygène est faible. La réduction de chrome(VI) peut être aussi photochimique ou biologique.

#### **C-3-1-Réduction par le fer(II)**

Le fer(II) semble être le plus important des réducteurs possibles du chrome(VI) dans l'environnement. Il existe sous forme dissoute comme cations libres ou intégrés dans le réseau cristallin de phases minérales comme la magnétite ( $\text{Fe(II)} \ 2\text{Fe(III)} \ \text{O}_4$ ), la biotite ( $\text{(K(Mg,Fe(II))}_3 \text{ (Al,Fe(III)) Si}_3 \text{ O}_{10} \text{ (OH,F)}_2$ ), la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et la chloritoïde ( $\text{Fe(II), Mg, Mn}_2 \text{ Al}_4 \text{ Si}_2 \text{ O}_{10} \text{ (OH)}_4$ ).

Les études menées sur la réduction du chrome(VI) par le fer(II) en solution ont montré que, outre les concentrations respectives des deux espèces, le pH et la température influençaient la vitesse de réaction. Les pH pour lesquels on observe des cinétiques de réaction les plus rapides sont compris entre 6 et 8 (*Buerge et Hug, 1997 ; Sedlak et Chan, 1997*). L'élévation de la température permet d'augmenter la vitesse de réaction (*Sedlak et Chan, 1997 ; Pettine et al., 1998*).

Des études ont été menées sur le pouvoir réducteur de phases minérales porteuses de fer(II), en particulier la magnétite. Elles ont montré que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en surface du minéral réduisent le chrome(VI) en chrome(III) probablement sous forme d'oxy-hydroxyde de chrome, qui forme alors un précipité à la surface de la magnétite. Cette couche « passive » en surface empêche l'accessibilité aux autres ions ferreux et limite ainsi la réduction. Pour la biotite contenant 11,7% en poids de fer ferreux, des études ont montré que ce minéral se

dissout en libérant du fer(II). La réduction du chrome(VI) peut donc avoir lieu en solution (*Eary et Rai, 1989*).

#### C-3-2-Réduction par la matière organique

La matière organique naturelle, acides humique (AH) ou fulvique (AF), contenue dans les sols ou dans les eaux est également susceptible de réduire le chrome(VI) (*Bartlett et Kimble, 1976 ; James et Bartlett, 1983 ; Alloway, 1995*). Grâce à leur pouvoir chélatant et leur propriété d'oxydoréduction, les matières humiques constituent un système actif d'oxydo-réduction ( $AH_{ox}/AH_{red}$   $E_0=0,7mV$ ). Les acides fulviques sont de meilleurs réducteurs que les acides humiques parce qu'ils sont moins sensibles à l'inhibition par le chrome(III) et que leur potentiel standard (0,5V) est plus faible que celui des acides humiques (*Palmer et Wittbrodt, 1991*). Il semble que la vitesse de réduction du chrome(VI) par les acides fulviques et humiques soit modifiée par la présence de fer(III). En fait, en présence de fer(III), deux phénomènes pourraient se produire : le premier serait la réduction plus rapide du fer(III) en fer(II) par les acides humiques. C'est le fer(II) formé qui réduirait le chrome(VI). Le deuxième serait la formation de complexes  $FeCrO_4^+$  qui iraient en surface des substances humiques où la réaction de réduction aurait lieu (*Palmer et Wittbrodt, 1991*).

#### C-3-3-Réduction biologique

La réduction microbienne du chrome(VI) peut être directe ou indirecte. Des souches bactériennes anaérobies isolées à partir de sols ou de boues fortement chargés en chrome sont capables de le réduire. Il est évident que ce type de bactéries préfère réduire le chrome dans les conditions réductrices. L'existence de bactéries capables de réduire le chrome en présence d'oxygène permet d'envisager la bioréduction comme un mécanisme de résistance au chrome. La réduction directe mettrait en jeu une enzyme dont le gène serait porté par un plasmide et la vitesse de cette réaction serait en relation avec la disponibilité en source de carbone.

#### C-3-4-Réduction photochimique du chrome(VI)

Des études récentes (*Kleber et Helz, 1992 ; Hug et al., 1997*) sur la photoréduction du chrome(VI) dans les milieux naturels ont montré que le mécanisme était indirect. Le couple

fer(III)/fer(II) transfère les électrons des ligands organiques vers le chrome(VI). Les complexes fer(III)-ligands organiques absorbent la lumière ce qui produit du fer(II) et des radicaux superoxyde/hydroperoxyde ( $O_2^{\bullet-}$  /  $HO_2^{\bullet}$ ). Le fer(II) réduit le chrome(VI) en chrome(V) et finalement en chrome(III). De plus la transformation du ligand organique conduit à la formation de radicaux réducteurs comme  $CO_2^{\bullet-}$  et  $O_2^{\bullet-}$ . Ces radicaux conduisent ensuite à la réduction de chrome(VI) en chrome(III). D'autre part, le fer(II) est oxydé en fer(III) qui peut aller ensuite de nouveau se complexer avec des ligands organiques et reprendre ainsi le cycle. *Kocar et Inskeep (2003)* ont décrit et évalué les constantes de vitesse des différentes réactions qui peuvent avoir lieu lors de l'irradiation d'une solution aqueuse de ferrioxalate en présence de chrome(VI) (*tableau II.12*).

no.	reaction		$k$ ( $M^{-1} s^{-1}$ ) or $K$ ( $M^{-1}$ ) (or as defined)
Photolysis of FeOx			
M1	Fe(III)Ox <sub>2</sub>	$\xrightarrow{h\nu}$ Fe(II)Ox + CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + CO <sub>2</sub>	0.037 ± 0.007 s <sup>-1</sup>
M2	CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + Fe(III)Ox <sub>2</sub>	→ Fe(II)Ox + CO <sub>2</sub> + Ox	1 × 10 <sup>9</sup>
M3	CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + O <sub>2</sub>	→ O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + CO <sub>2</sub>	2.4 × 10 <sup>9</sup>
Reactions of Cr(VI) and Cr Intermediates with Fe(II)			
M4	Fe(II) + Ox	⇌ Fe(II)Ox	1 × 10 <sup>10</sup> /1 × 10 <sup>7</sup>
M5	Fe(II)Ox + Cr(VI)	→ Cr(V) + Fe(III)Ox	(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>4</sup>
M4b	Cr(VI) + Fe(II)	⇌ Cr(V)-Fe(III)	1 × 10 <sup>10</sup> /1 × 10 <sup>10</sup>
M5b	Cr(V)-Fe(III) + Ox	→ Cr(V) + Fe(III)Ox	(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>7</sup>
Reactions of Cr(VI) with Oxygen and Formate Radicals			
M6	Cr(VI) + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	→ Cr(V) + O <sub>2</sub>	(5-8) × 10 <sup>4</sup>
M7	Cr(VI) + CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	→ Cr(V) + CO <sub>2</sub>	(6-12) × 10 <sup>7</sup>
Reactions of Cr(V,IV) Intermediates			
M8	Cr(V) + Fe(II), O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> , CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	→ Cr(IV)X + Fe(III), O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	>1 × 10 <sup>6</sup>
M9	Cr(IV)X + Fe(II), O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> , CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	→ Cr(III)X + Fe(III), O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	>1 × 10 <sup>6</sup>
M10	Cr(V) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	→ Cr(III)X + 2H <sub>2</sub> O	>1 × 10 <sup>6</sup>
M11	Cr(III)X + Ox	→ Cr(III)Ox	1 × 10 <sup>9</sup>
Reactions of Fe(II) in Presence of Oxalate			
M12	Fe(II) + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + 2H <sup>+</sup>	→ Fe(III) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>7</sup>
M13	Fe(II) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→ Fe(III) + OH <sup>•</sup> + OH <sup>-</sup>	63
M14	Fe(II)Ox + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→ Fe(III)Ox + OH <sup>•</sup> + OH <sup>-</sup>	3.1 × 10 <sup>4</sup>
Reactions with Hydroxyl Radicals			
M15	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + OH <sup>•</sup>	→ Red	1 × 10 <sup>6</sup>
M16	Cr(VI) + Red	→ Cr(V)	>1 × 10 <sup>4</sup>
M17	Ox + OH <sup>•</sup>	→ OH <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	7.7 × 10 <sup>6</sup>
Reactions with Reactive Oxygen Species			
M18	HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + H <sup>+</sup>	→ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	9.7 × 10 <sup>7</sup>
M19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH <sup>•</sup>	→ H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	2.7 × 10 <sup>7</sup>
Formation of Fe(III)Ox			
M20	Fe(III) + Ox	→ Fe(III)Ox	1 × 10 <sup>10</sup>
M21	Fe(III)Ox + Ox	→ Fe(III)Ox <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>10</sup>
M22		→ O <sub>2</sub>	3 × 10 <sup>-10</sup> M s <sup>-1</sup>

**Tableau II.12 :** Réactions produites au cours de la réduction de chrome(VI) par la photolyse de ferrioxalate (*Kocar et Inskeep, 2003*).

Le schéma suivant (Hug et al., 1997) représente le mécanisme réactionnel de réduction photochimique de chrome(VI) par la photolyse des complexes ferrioxalate :

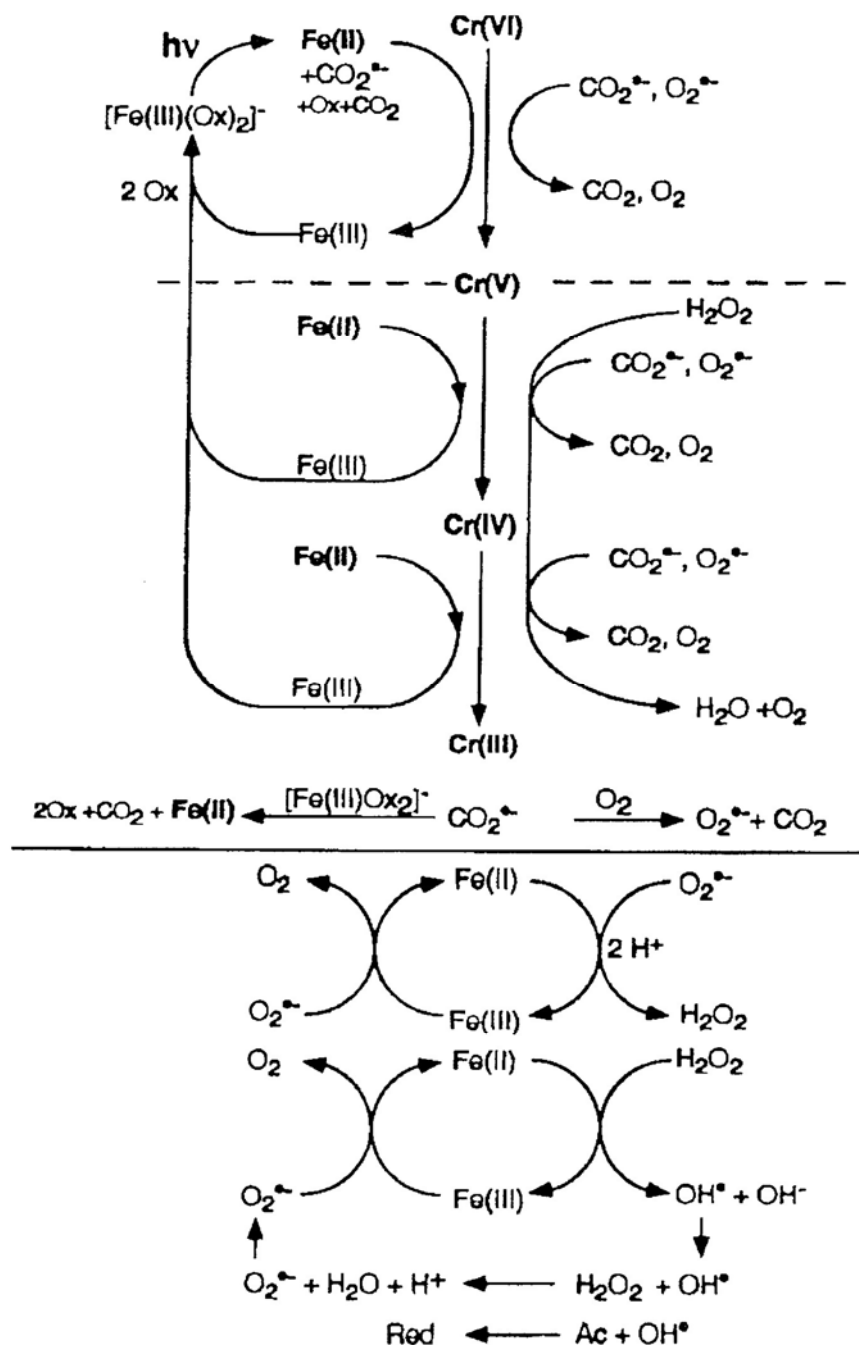


Figure II.17 : Schéma réactionnel de photoréduction de chrome(VI) en chrome(III) par la photolyse du ferrioxalate (Hug et al., 1997).

#### ***C-4-La toxicité du chrome***

Le chrome hexavalent, du fait de sa solubilité et de sa mobilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

##### **C-4-1- Chez les micro-organismes**

Le chrome ne semble pas un métal essentiel pour la croissance des micro-organismes même si certains ont affirmé le contraire par le passé (*Horitsu et al., 1987*). La présence de ce métal peut être éventuellement tolérée par les micro-organismes et dans certains cas, le métal peut être utilisé comme accepteur final d'électron(s), comme cela peut être le cas pour le chrome(VI). Par contre, à de fortes concentrations le chrome(VI) a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de chrome(VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol alors que les mêmes concentrations en chrome(III) n'ont aucun effet (*Ross et al., 1981*). Le chrome a un effet sur les bactéries saprophyte et nitrifiante, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton. Le chrome(VI) altère le matériel cellulaire, le métabolisme et les réactions physiologiques.

##### **C-4-2- Chez les végétaux**

Comme pour les microorganismes, le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes. Sa toxicité vis-à-vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome par les végétaux mais seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante (*Losi et al., 1994a*). Cependant, une étude récente a montré que la jacinthe d'eau cultivée en milieu riche en chrome hexavalent était capable de le réduire au niveau de ses racines. Le chrome(III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres parties de la plante comme les feuilles et le pétiole, sous forme libre ou complexée avec l'oxalate (*Lytle et al., 1998*). La capacité détoxifiante de cette plante permet d'envisager son utilisation pour la phytoremédiation de rivières, marécages ou lagunes pollués en chrome(VI).

**C-4-3- Chez l'homme et les animaux**

À l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux, il est associé au métabolisme du glucose par son action sur l'insuline et serait aussi impliqué dans le métabolisme des graisses. Le chrome métal, Cr est biologiquement inerte (*Mertz, 1993 ; Losi et al., 1994a ; Stoecker, 1996 ; Anderson et al., 1997 ; Davis et Vincent, 1997*). Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle. Les organes où la concentration en chrome est la plus élevée sont le foie, les reins, la rate, les ovaires, les testicules et aussi les os. Le chrome(III) semble exercer un rôle important dans le métabolisme des lipoprotéines plasmatiques et des phospholipides. Il diminue le taux de cholestérol total et le cholestérol LDL (Low Density Lipoprotéine) et augmente le taux de HDL (High Density Lipoprotéine), « le bon cholestérol ». La déficience en chrome se traduit par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de l'apolipoprotéine B et par une diminution de la tolérance au glucose. Les recommandations journalières sont de 25 µg par jour pour les femmes et de 33 µg par jour pour les hommes. Pour les enfants, l'apport journalier doit être compris entre 10 et 40 µg par jour. Les sources alimentaires sont les fruits, les légumes, la levure de bière, le foie, les champignons et les céréales. La viande rouge, la volaille, le poisson et les laitages en contiennent peu ([www.nutrition.org/nutinfo](http://www.nutrition.org/nutinfo)).

La forme hexavalente n'est pas la source nutritionnelle car elle est très toxique et mutagène. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu le chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable. Les complexes organiques sont absorbés à raison de 20-25% et le chrome inorganique à raison de 0,5% environ. Cependant, les complexes chromiques absorbés avec les aliments sont relativement inoffensifs tandis que les chromates sont fortement toxiques. La résorption dans le tube intestinal dépend beaucoup de la structure chimique du chrome. La toxicité du chrome(VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés de puissant oxydant. Une fois à l'intérieur de la cellule, le chrome(VI) se lie au glutathion et grâce au soufre présent dans cette molécule il le réduit en chrome(V) puis en chrome (IV). Le chrome est alors piégé à l'intérieur de la cellule. Le chrome réduit peut alors aller se lier à l'ADN du noyau et entraîne

le pontage entre deux guanines de 2 brins d'ADN. Ce pontage empêche le déroulement normal de la réplication.

La cellule est bloquée en phase « S » du cycle de mitose. Le pouvoir carcinogène des composés hexavalents du chrome a été démontré par des expériences sur l'animal mais aussi par des études épidémiologiques sur des groupes de population exposés en milieu professionnel.

## **D - Les chlorophénols**

### ***D-1-Propriétés physicochimiques des chlorophénols, utilisation et source de contamination***

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (point de fusion allant de 33 à 191 °C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9 °C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, par exemple le pentachlorophénol a une solubilité de 9,6 mg.L<sup>-1</sup> à 20°C. Leur pression de vapeur est faible dans le cas des composés de poids moléculaire élevé. Leur coefficient de partage octanol-eau ( $K_{oe}$ ) augmente avec le nombre d'atomes de chlore, passant de 2,15 pour 2-chlorophénol à 5,0 pour le pentachlorophénol.

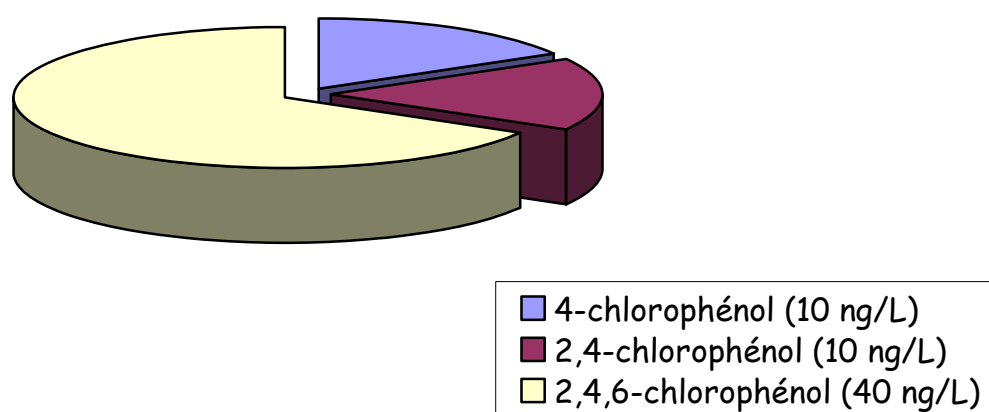
Les chlorophénols comportant un ou deux atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou des dérivés des chlorophénols, comme les herbicides de la famille des acides chlorophénoxyacétique.

Les chlorophénols peuvent se retrouver dans le compartiment aquatique soit au cours de leur fabrication et de leur utilisation ou également à la suite de la décomposition d'autres produits chimiques (par exemple : les acides phénoxyalcanoïques). Certains chlorophénols peuvent être formés par la chloration de matières humiques et d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution (*Exon, 1984*).



Leur solubilité dans l'eau qui est faible peut être accrue par la formation de leurs sels de sodium ou de potassium. Le pentachlorophénol est le plus rémanent des chlorophénols.

D'après le rapport préliminaire du Bureau des dangers chimiques, les concentrations de chlorophénols dans les eaux superficielles dépassent rarement  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  au Canada (*Bureau des dangers chimiques, 1986*). Certaines études effectuées au Canada ont montré que les chlorophénols le plus souvent retrouvés dans l'eau traitée étaient le 4-chlorophénol, le 2,4-dichlorophénol et le 2,4,6-trichlorophénol (*figure II.18*).



**Figure II.18 :** Contribution des concentrations de chlorophénols dans une eau d'usine traitée au Canada. (*Bureau des dangers chimiques, 1986*).

Parmi les sources d'exposition humaine aux chlorophénols, mentionnons les désinfectants, les révélateurs photographiques, les tissus et les produits pharmaceutiques. Les bois traités au pentachlorophénol ou aux tétrachlorophénols sont également une source d'exposition pour l'homme.

### ***D-2-Les effets sur la santé***

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins des animaux de

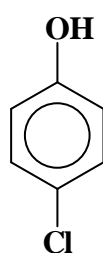
laboratoire et, à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux. Ils sont fixés par les glucuronides et les sulfates dans le foie. Le 2,3,5,6-tétrachlorophénol est métabolisé en une substance plus toxique, la tétrachloro-p-hydroquinone. Les chlorophénols sont éliminés à l'état libre principalement dans l'urine, et une proportion beaucoup plus faible est éliminée dans les matières fécales.

Les effets toxiques des chlorophénols sont directement proportionnels à leur degré de chloration.

L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés cause des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse et d'ataxie, des convulsions et des évanouissements. Par contre, l'intoxication aiguë par le pentachlorophénol se caractérise par les symptômes suivants : faiblesse générale, fatigue, ataxie, maux de tête, anorexie, sudation, hyperpyrexie, nausées, ... pouvant conduire jusqu'à la mort (la dose mortelle de pentachlorophénol chez l'homme par ingestion est de  $29 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p.c.}$ ).

Dans notre étude nous avons choisi le 4-chlorophénol (4-CP) comme un modèle des chlorophénols. Le 4-CP est utilisé dans de nombreuses synthèses (colorants, antifongiques, ...). Il est d'autant plus important de connaître les voies de dégradation qui peuvent intervenir dans l'environnement qu'il est relativement toxique ( $\text{D.L}_{50}$  chez le rat =  $670 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) (*Deichmann, 1943*).

Le 4-Chlorophénol (4-CP) a une solubilité maximale dans l'eau égale à  $27 \text{ g.L}^{-1}$ .

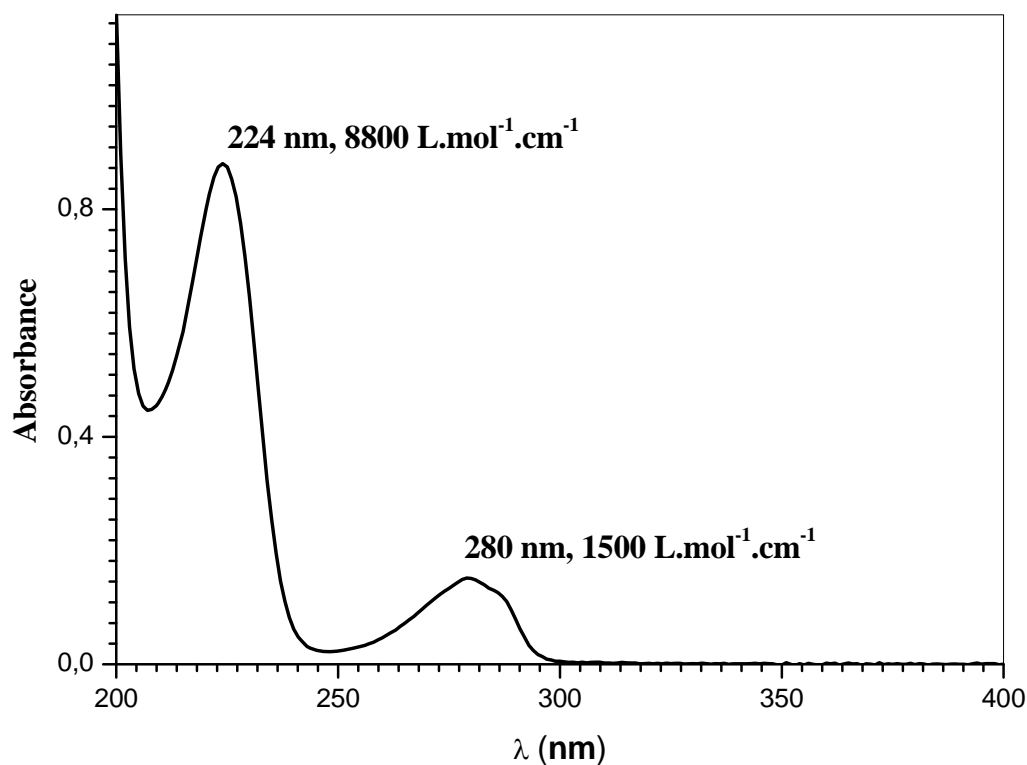


**4-chlorophenol (4-CP)**

Le  $pK_a$  qui correspond à la déprotonation de la fonction phénol est égal à 9,4 à  $25^\circ\text{C}$ . Dans nos conditions de travail, nous avons toujours travaillé avec la forme moléculaire.

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de 4-CP présente deux bandes d'absorption centrées vers 224 nm et 280 nm ( $\epsilon_{224 \text{ nm}} = 8800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{280 \text{ nm}} = 1500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). L'absorption est nulle au-delà de 305 nm.

Les solutions de 4-CP sont stables thermiquement : il n'y a pas de dégradation de 4-CP en absence de lumière et à la température ordinaire. Sur la figure ci-dessous, nous présentons le spectre d'absorption UV-visible du 4-chlorophénol (4-CP).

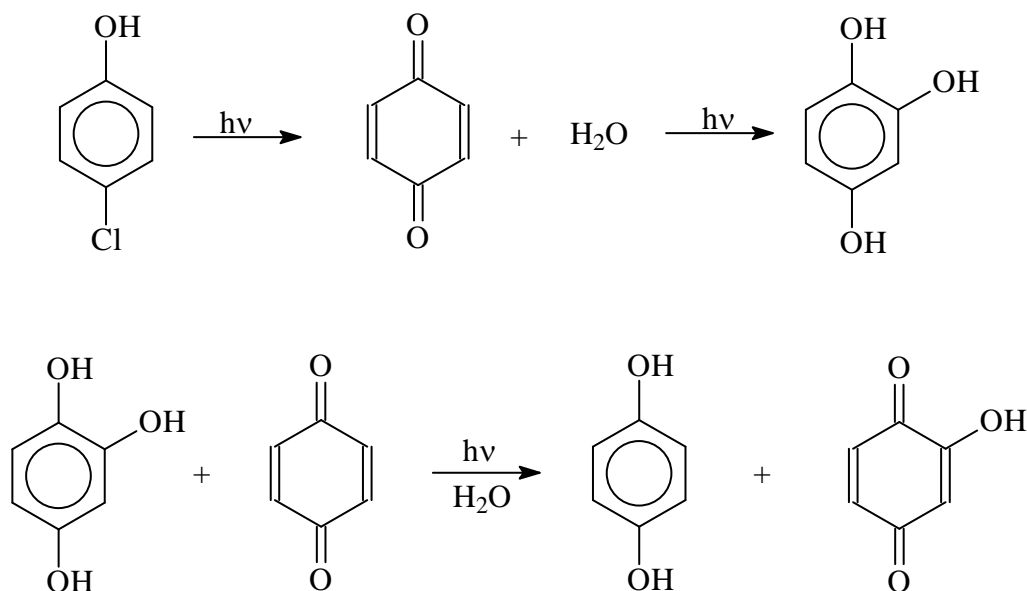


**Figure II.19:** Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  
 $\text{pH} = 3,80$

### ***D-3-Phototransformation directe ou induite du 4-chlorophénol***

Plusieurs études ont été effectuées sur la photolyse du 4-CP dans l'eau. **Lipcznska-kochany et Bolton (1991)** ont montré que la photolyse du 4-CP en solution aérée ou désaérée, conduit à la benzoquinone, comme unique photoproduit primaire. Le rendement quantique de transformation du 4-CP ( $\phi = 0,4 \pm 0,1$ ) est nettement plus faible (diminué de plus de moitié) en absence d'oxygène et augmente d'environ 20% lorsque l'on sature la solution en oxygène.

La formation d'hydroquinone n'est observée qu'après une transformation en milieu aéré d'au moins 40% de 4-CP et elle est attribuée à une réaction photochimique secondaire de la benzoquinone.

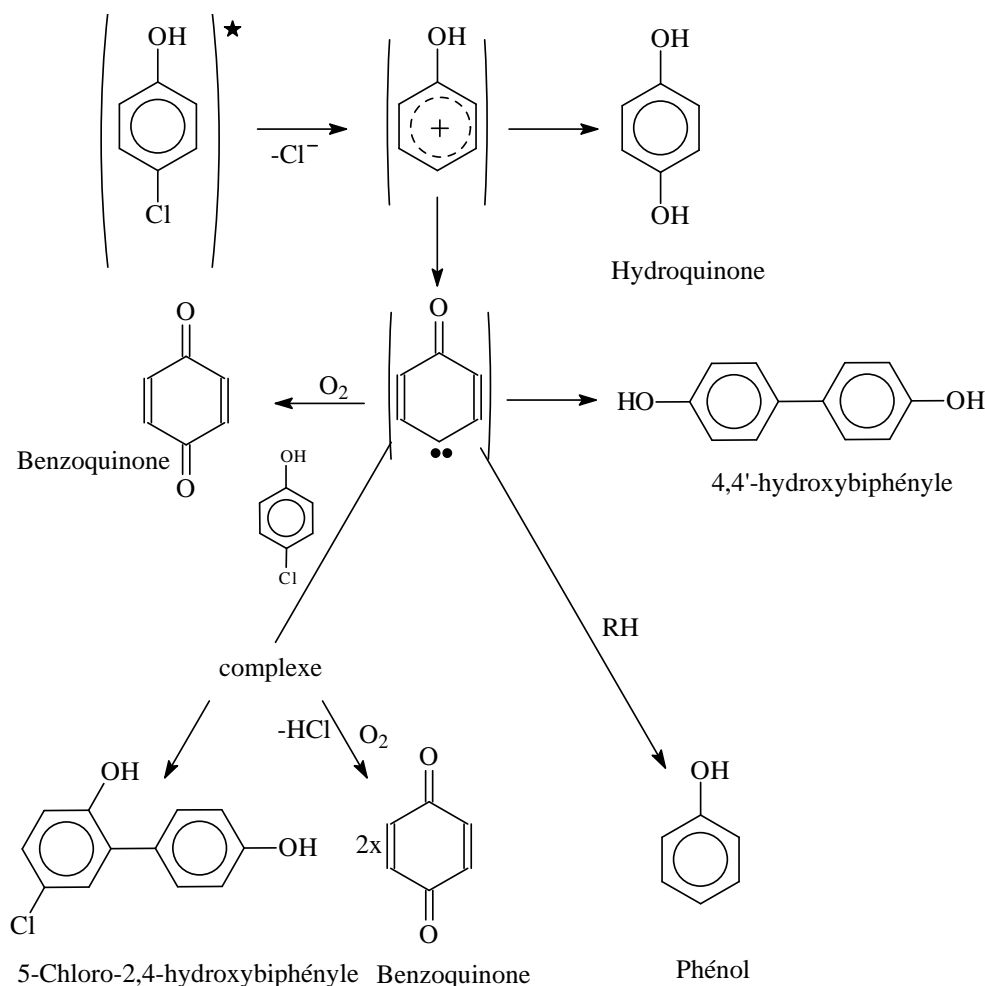


Le point le plus étonnant dans le travail *Lipcznska-kochany et Bolton (1991)* est la formation de benzoquinone en milieu désoxygéné, ce qui supposait une oxydation par l'eau. Pour essayer d'éclaircir ce point, d'autres études ont été réalisées sur la photolyse du 4-CP sous irradiation continue à 296 nm, et parmi ces travaux, le travail de *David-Oudjehani (1993)*. D'après ce travail, les photoproduits primaires majoritaires trouvés sont la benzoquinone et l'hydroquinone en milieu aéré. Par contre, dans un milieu désoxygéné, l'hydroquinone est le produit primaire principal, la formation de 5-chloro 2,4'-dihydroxybiphényle (5-Cl 2,4'-DHBP) est également observée. La formation de benzoquinone n'a pas été mise en évidence dans ces conditions. De plus, *David-Oudjehani (1993)* a montré l'effet de la concentration de 4-CP sur les rendements chimiques des photoproduits formés. En effet, l'augmentation de la concentration du 4-CP conduit à l'augmentation du rendement quantique de formation du 5-Cl 2,4'-DHBP et par conséquent une diminution de celui de l'hydroquinone.

Conc. M	milieu	$\phi_{\text{(benzoquinone)}}$	$\phi_{\text{(hydroquinone)}}$	$\phi_{\text{(5-Cl 2,4'-DHBP)}}$	$\Sigma\phi_{\text{(formation)}}$	$\phi_{\text{(disp)}}$
$2 \times 10^{-4}$	aéré	0,47	0,28		0,75	0,79
	désoxygéné		0,68	0,15	0,83	1,09
$2 \times 10^{-3}$	aéré	0,88	0,03	0,05	0,96	
	désoxygéné		0,10	0,27	0,37	

**Tableau II.13 :** Rendements quantiques de disparition du 4-chlorophénol et de formation de ses photoproduits primaires.

Le comportement photochimique du 4-CP peut être résumé selon le schéma suivant (David-Oudjehani, 1993) :



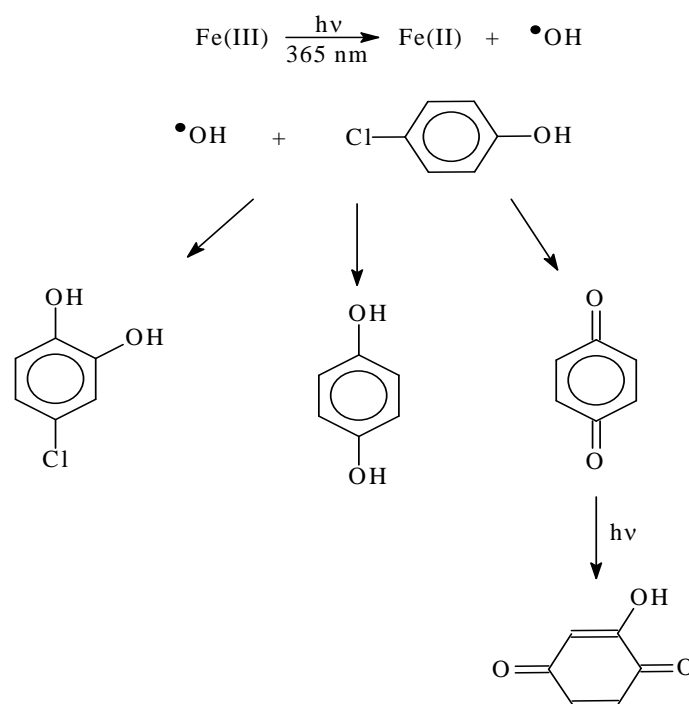
**Figure II.20:** Mécanisme réactionnel de la phototransformation du 4-CP (David-Oudjehani, 1993)

La photodégradation du 4-CP par les radicaux hydroxyle formés à partir des complexes aqueux de fer(III) a été étudiée par **Mazellier (1997)**. La disparition du 4-CP en présence de fer(III) (75% de monomères) est plus rapide en milieu oxygéné qu'en milieu désoxygéné. Les rendements quantiques de formation de fer(II) et de disparition du 4-CP dépendent également de la concentration initiale de fer(III) : les rendements quantiques de fer(II) et de 4-CP augmentent quand la concentration initiale de fer(III) ou le pourcentage de complexes monomères augmente.

Les photoproduits ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques disponibles commercialement. Les mêmes photoproduits de transformation de 4-CP par attaque des radicaux  $\bullet\text{OH}$  ont été également décrits dans les études réalisées en photocatalyse (**Al-Sayyed et al., 1991**). Les rendements chimiques par rapport à la disparition de 4-CP et à faible avancement de la réaction sont donnés dans le tableau suivant :

photoproduits	hydroquinone	benzoquinone	4-chlorocatéchol
%	10%	40%	37%

**Tableau II.14** : Rendements chimiques de différents photoproduits primaires (**Mazellier, 1997**)



**Figure II.21** : Photodégradation de 4-chlorophénol en présence de sels ferriques (**Mazellier et al., 1999**)

# **III**

## **Techniques Expérimentales**

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### A-Réactifs et solvants

- 4-chlorophénol, Aldrich, >99%.
- dichromate de potassium, Merck, >99%.
- Nitrilotriacétate de fer(III), synthétisé.
- citrate ferrique, Sigma, >99%.
- acide nitrilotriacétique, Aldrich, >99%.
- perchlorate de fer(III) nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), Fluka, >97%.
- catéchol, Aldrich, >99%.
- benzoquinone, Aldrich, >99%.
- hydroquinone, Aldrich, >99%.
- acide iminodiacétique, Aldrich, >99%
- perchlorate de sodium, Prolabo, >99%
- hydroxyde de sodium, Prolabo, >97%.
- acide chlorhydrique, Acros, minimum 32%.
- Isopropanol, Prolabo chromanorm, >97%.
- chlorohydroquinone, Kodak, >99%.
- 4-chlorocatéchol, Aldrich, >99%.
- acide sulfurique 1N, Merck, >99%.
- acide citrique, Baker, >99%.
- oxalate de potassium, Merck, >99%.
- 5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde(DMPO), Aldrich, 97%.

pour les dosages chimiques :

- 1,10-phénanthroline, Fluka, >99%.
- sel monosodé de l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphényl-1,2,4-triazine-4,4'-disulfonique (ferrocine), Aldrich, 97%.
- phosphate de sodium dibasique, Aldrich, >99%.
- dihydrogène de phosphate de sodium, Aldrich, >99%.
- acétate d'ammonium, Aldrich, >98%.
- chlorhydrate d'hydroxylamine, Aldrich, >99%.



- acétate de sodium, Prolabo, >99%.
- ammoniac, Merck, minimum 25% dans l'eau.
- 1,5-Diphénylcarbazide, réactif ACS, Aldrich, >99%.
- sulfate de N,N diéthyl-p-phénylènediamine (DPD), Aldrich, >97%.
- peroxydase (hydrogène peroxydase oxidoreductase (POD)), Sigma, >99%.
- Superoxyde dismutase (SOD), 30.000 unités, Sigma.

## B-Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure (Millipore  $\alpha$ Q, résistivité = 18,2 M $\Omega$  cm). Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre Orion équipé d'une électrode combinée. La précision des mesures est de l'ordre de 0,1 unité. Pour ajuster le pH à des valeurs précises, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique HCl 1N ou de la soude NaOH 1N. La force ionique des solutions n'a pas été contrôlée.

### B-1-Solutions pour les dosages

#### Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (3 M)

La solution de chlorhydrate d'hydroxylamine a été préparée par dissolution de 104,25 g de ce sel dans 200 mL d'acide chlorhydrique 32%, puis en complétant à 500 mL avec de l'eau. Un léger chauffage de la solution, sous agitation, a été parfois nécessaire pour l'obtention d'une complète dissolution.

#### Tampon acétate d'ammonium

Le tampon acétate d'ammonium a été préparé par dissolution de 192,7 g d'acétate d'ammonium dans 200 mL d'eau ; puis après addition de 170 mL d'ammoniac à 25%, nous avons complété à 500 mL avec de l'eau. Un léger chauffage de la solution, sous agitation, peut également être nécessaire pour obtenir la complète dissolution.

Solution de ferrocine :

La solution a été préparée par dissolution de 0,9849 g du sel de sodium de l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-4,4'-disulfonique dans 100 mL d'eau. La solution conservée à 6°C est stable pendant 30 jours dans ces conditions.

Solution tampon du dosage  $H_2O_2$  :

La solution tampon a été préparée par dissolution de 14,997 g de  $NaH_2PO_4$  et 17,745 g de  $Na_2HPO_4$ . Nous avons complété à 250 ml avec de l'eau sous agitation pour obtenir la complète dissolution.

Solution de POD :

La solution de POD a été préparée par dissolution de 10 mg de ce réactif dans 10 mL d'eau distillée. La solution a été conservée à 5°C et préparée chaque semaine.

Solution de DPD :

La solution a été préparée par la dissolution de 0,1 g de DPD dans 10 mL de 0,1 N de  $H_2SO_4$ . La solution gardée dans le réfrigérateur à 5°C a été refaite chaque semaine.

Solution acide de 1,5-diphénylcarbazine :

La solution a été préparée par la dissolution de 0,2 g de 1,5-diphénylcarbazine chimiquement pure dans 100 mL d'alcool éthylique à 95°C et nous avons complété ensuite à 500 mL avec de l'acide sulfurique à 176 g.L<sup>-1</sup>.

***B-2-Désoxygénation des solutions***

La technique utilisée pour la désoxygénation des solutions a été un barbotage à l'argon ; le temps de barbotage diffère en fonction du volume de solution : 30 minutes pour un volume supérieur à 10 mL et 20 minutes pour un volume de 2 à 5 mL.

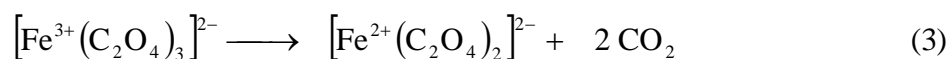
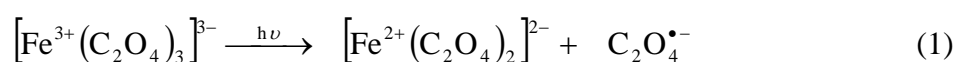
Lors des irradiations continues en enceinte (volume de 100 mL), nous avons d'abord utilisé un barbotage à l'argon pendant 30 minutes, puis nous avons utilisé un barbotage en continu à l'azote durant toute la durée de l'expérience. Pour les irradiations en continu réalisées sur de plus petits volumes (2 à 5 mL), nous avons fermé hermétiquement les cellules à l'aide d'un septum et du film étirable.

## C-Dispositifs d'irradiation

### C-1-Irradiations en lumière monochromatique

Les irradiations en lumière monochromatique à 313 et 365 nm ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression (OSRAM HBO 200 W) équipée d'un monochromateur Bausch et Lomb. Le faisceau est homogène et parallèle ce qui permet de mesurer l'intensité  $I_0$  émise par ce système d'irradiation et de déterminer les rendements quantiques de transformation.

Les intensités (ou les flux photoniques) ont été déterminées pour chaque longueur d'onde par actinométrie chimique au ferrioxalate de potassium (*Calvert et Pitts, 1966*). Cette méthode est basée sur la réactivité photochimique du ferrioxalate  $K_3Fe(C_2O_4)_3$  en milieu acide ; sous irradiation lumineuse, il va y avoir réduction du fer ferrique en fer ferreux (réaction 1) et oxydation de l'ion oxalate en  $CO_2$  (réactions 2 et 3) :



Pour le dosage de la quantité de fer(II) obtenue, nous avons utilisé une méthode basée sur la formation sélective d'un complexe entre le fer(II) et la 1,10-phénanthroline, complexe dont le coefficient d'absorption molaire à 510 nm est connu et égal à  $1,118 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Le principe de ce dosage est le suivant : après irradiation d'un volume  $v_1$  d'une solution de ferrioxalate de potassium ( $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pendant un temps  $t$  (exprimé en secondes), nous avons ajouté à un volume  $v_2$  (2 mL) de cette solution irradiée, 1 mL de tampon acétate et 0,5 mL de 1,10-phénanthroline à 0,1% en masse. La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à 5 mL ( $v_3$ ). Après agitation, ce mélange est alors laissé à l'obscurité pendant une heure avant la lecture de sa densité optique à 510 nm dans une cellule de trajet optique  $\ell$ .

Le nombre d'ions fer(II) formés durant la photolyse a été alors calculé en utilisant la formule suivante :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{6,023 \times 10^{20} v_1 v_3 \text{DO}_{510}}{\epsilon_{510} v_2 \ell}$$

Avec  $\text{DO}_{510} = (\text{DO}_{\text{solution}} - \text{DO}_{\text{blanc}})_{510}$ , la valeur de la densité optique du blanc à 510 nm est celle obtenue avec la même solution de ferrioxalate de potassium, mais non irradiée et préparée comme précédemment.

Ce nombre d'ions formés est proportionnel à la fraction de lumière absorbée par la solution durant ce temps  $t$  ; l'intensité émise par le système, en photons par seconde pour le volume  $v_1$ , est donc égale à :

$$I_0 = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} t (1 - 10^{-\text{DO}})} \quad \text{en photons} \cdot \text{s}^{-1}$$

$(1 - 10^{-\text{DO}})$  représente le pourcentage de photons absorbés par la solution à la longueur d'onde d'irradiation au temps  $t = 0$ .

Soit alors :

$$I_0 = \frac{6,023 \times 10^{20} v_1 v_3 \text{DO}_{510}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} t (1 - 10^{-\text{DO}}) \epsilon_{510} v_2 \ell} \quad \text{en photons} \cdot \text{s}^{-1} \text{ pour } v_1 \text{ mL}$$

Ces flux photoniques ont été exprimés en photons  $\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , car en faisceau parallèle,  $v_1$  peut être assimilé à la longueur du trajet optique de la cellule  $\ell_{\text{irr}}$  ; ces flux ont été contrôlés tout au long de ce travail.

D'où alors :

$$I_0 = \frac{6,023 \times 10^{20} v_3 \ell_{\text{irr}} \text{DO}_{510}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} t (1 - 10^{-\text{DO}}) \epsilon_{510} v_2 \ell} \quad \text{en photons} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

avec  $\ell_{\text{irr}}$  la longueur du trajet optique de la cellule irradiée.

Les flux photoniques ont été déterminés pour les deux longueurs d'onde utilisées pendant ce travail et sont consignés dans le tableau suivant :

$\lambda_{\text{irr}}$ (nm)	365	313
$I_0$ ( $10^{15}$ photons. $\text{s}^{-1}$ . $\text{cm}^{-2}$ )	2,7	0,83

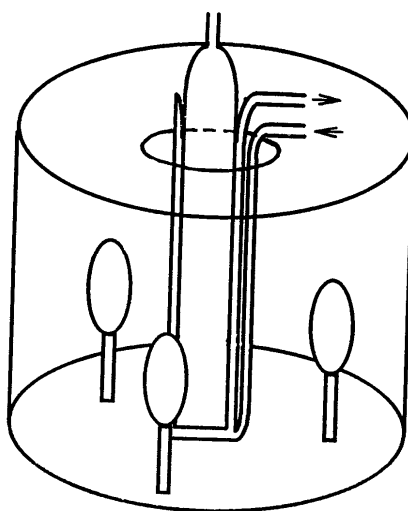
**Tableau III.1:** Flux photoniques à 313 et 365 nm.

Les réacteurs utilisés étaient des cellules cylindriques de 1 ou 2 cm de trajet optique.

### C-2-Irradiations en enceinte

#### C-2-a-Irradiations à 365 nm

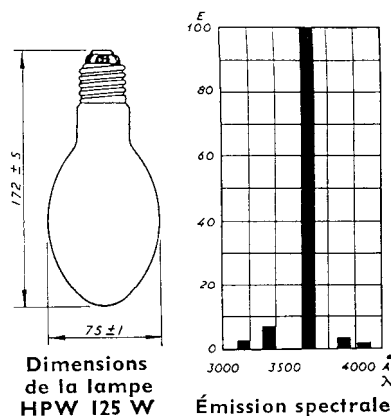
Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans le dispositif suivant (*figure III.1*) :



**Figure III.1 :** Dispositif d'irradiation à 365 nm.

Le dispositif d'irradiation est une enceinte réfléchissante bâtie sur une base circulaire. Le réacteur et le système de circulation d'eau sont placés au centre de l'enceinte et trois lampes sont disposées autour de cet ensemble. De plus, le dispositif est équipé d'un agitateur magnétique qui nous permet d'avoir une bonne homogénéisation des solutions au cours de l'irradiation.

Les sources lumineuses sont des lampes MAZDA MAW 125W ; ce sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression dont l'émission, filtrée par un globe noir, se situe principalement à 365 nm (*figure III.2*).



**Figure III.2 :** Spectre d'émission de la lampe MAZDA MAW 125W.

L'émission de cette lampe présente aussi une composante infrarouge qui est absorbée en totalité par l'eau entourant le réacteur ; ce système d'irradiation fournit donc une lumière quasi monochromatique à 365 nm (environ 93% de la lumière émise).

L'intensité lumineuse émise par ce système d'irradiation a été déterminée pour des volumes de 60 mL par actinométrie à l'Aberchrome 540.

Cette technique est basée sur la photocyclisation d'une molécule de type fulgide, dont la forme ouverte absorbe dans l'ultraviolet, et la forme cyclisée dans le visible avec un maximum à 494 nm ; l'Aberchrome 540 subit aussi un processus d'isomérisation *trans-cis* qui n'interfère cependant pas dans la lecture de l'absorbance à 494 nm.

Le principe de cette actinométrie consiste en l'irradiation d'un volume V de solution d'Aberchrome 540 pendant un temps t. L'intensité du flux lumineux reçu par le réacteur peut alors être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$I_0 = \frac{DO_{494} \times V \times N}{\Phi_c \times \epsilon_{494} \times t} \quad \text{photons.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$$

avec :

$DO_{494} = (DO_{\text{solution}} - DO_{\text{blanc}})_{494}$ , la valeur de la densité optique du blanc à 494 nm étant celle de la solution d'Aberchrome 540 non irradiée,

$V$  : volume de la solution irradiée (en L),

$N$  : nombre d'Avogadro,

$\Phi_c$  : rendement quantique de cyclisation égal à 0,2 entre 310 et 370 nm dans le toluène (*Heller et Langan, 1981*),

$\epsilon_{494}$  : coefficient d'absorption molaire de la forme cyclique à 494 nm, soit 8200 L.mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

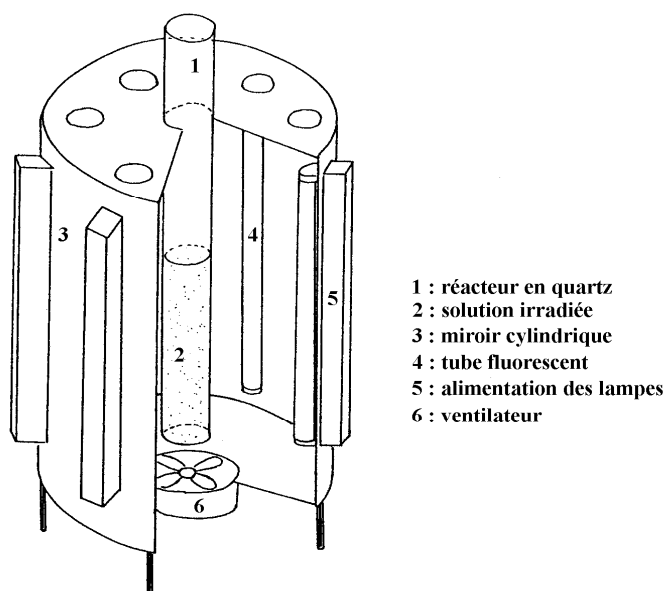
$t$  : la durée de l'irradiation (en s).

Cette actinométrie nous a permis de calculer le flux photonique égal à  $1,2 \times 10^{16}$  photons.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-3</sup> pour un volume de solution de 60 mL.

### C-2-b-Irradiations à 310 nm

Le dispositif utilisé pour ces irradiations est une enceinte réfléchissante à base circulaire équipée de six tubes fluorescents de type DUKE Sunlamp FL 20 W avec un maximum d'émission à 310 nm (*figure III.3*).

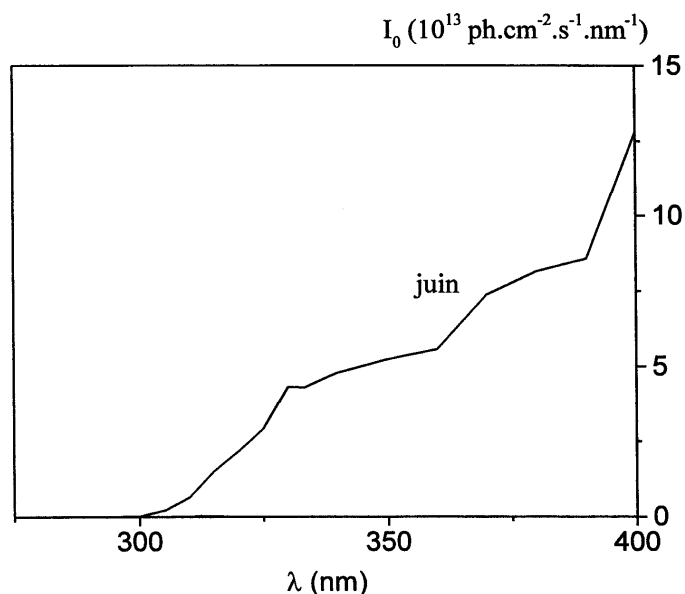
La solution est placée en position centrale dans un tube en Pyrex et l'ensemble est refroidi par un ventilateur.



*Figure III.3 : Dispositif d'irradiation à 310 nm.*

### C-3-Irradiations en lumière naturelle

Les irradiations solaires ont été réalisées durant les mois de juin et juillet 2003 et 2004 à Clermont-Ferrand (latitude 46° nord, altitude 400 m) dans des réacteurs cylindriques en Pyrex de 32 mm de diamètre posés horizontalement ; le volume irradié est de 100 à 200 mL. Le spectre solaire est représenté sur la **figure III.4** suivante :



**Figure III.4 :** Spectre d'émission solaire en été (Frank et Klöpffer, 1988).

### D- Rendements quantiques

Les dispositifs d'irradiation monochromatique nous ont permis de déterminer des rendements quantiques ( $\Phi$ ) qui sont représentatifs de l'efficacité d'un processus photochimique ;  $\Phi$  est défini comme étant le rapport entre le nombre de molécules transformées ou formées ( $\Delta n$ ) et le nombre de photons absorbés ( $I_a$ ) pendant un temps ( $\Delta t$ ) :

$$\Phi = \frac{\Delta n}{I_a \times \Delta t}$$

Ainsi dans le cas particulier d'une solution :

$$\phi = \frac{\frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot 6,023 \times 10^{20}}{I_0 \cdot (1 - 10^{-DO_{\lambda irr}})} \cdot \ell$$



où  $\ell$  est la longueur du trajet optique de la cellule d'irradiation en centimètre

$I_0$  : le flux photonique en  $\text{photon.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  déterminé par actinométrie pour la longueur d'onde d'irradiation.

$$(1-10^{-\text{DO}_{\lambda\text{irr}}}) = \frac{I_a}{I_0}$$

$I_a/I_0$ : est la fraction de lumière absorbée par la solution initiale.

Dans tous les cas, pour le calcul des rendements quantiques, nous nous sommes placés sur une échelle de temps assez courte, de façon à ne pas dépasser 10% de disparition ou de transformation du produit de départ. En effet, au-delà de ce pourcentage, les produits issus de sa dégradation peuvent interférer dans nos mesures et pour des conversions supérieures, il faudrait linéariser pour tenir compte de la variation de l'absorbance.

L'incertitude sur les valeurs des rendements quantiques, obtenus pour les différents composés étudiés, dépend principalement de la précision des systèmes utilisés pour l'analyse ; elle est en générale de l'ordre de 10%.

## E-Méthodes d'analyse

### E-1-METHODES SPECTROSCOPIQUES

#### Spectroscopie d'absorption

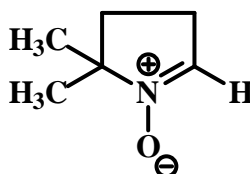
Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Cary 3 ou 13 à double faisceau parallèle informatisés pour la mémorisation et le retraitement des spectres. La précision de l'appareil est de  $\pm 0,002$  de densité optique.

#### Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Nicolet 5 SX FT-IR. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons conditionnés en pastille de KBr.

### Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique RPE.

L'appareil du Centre Régional de Mesures Physiques, Bruker ER 200D, bande X ( $\gamma = 9,30 \text{ GHz}$ ), fréquence des modulations 100 kHz, a été utilisé. Les irradiations ont pu être effectuées dans la cavité du spectromètre grâce à une lampe Xe-Hg dont l'émission polychromatique était filtrée à 345 nm ou 300 nm en utilisant des filtres adéquats. Nous avons travaillé à température ambiante avec une cellule en quartz de 0,1 mm d'épaisseur. Le 5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde a été utilisé comme un piège à radicaux (*figure III.5*).



**Figure III.5 :** 5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde (DMPO)

Le DPPH est utilisé comme étalon interne pour calculer le facteur de Landé  $g$  :

$g_x = 2,0036 \left(1 - \frac{H - H_{ref}}{H_{ref}}\right)$ ,  $H$  et  $H_{ref}$  représentant les champs correspondant en Gauss respectivement au signal du composé étudié et au DPPH.

### ***E-2-Méthodes chromatographiques***

#### Chromatographie liquide

La disparition des réactifs et la formation des photoproduits organiques ont pu être évaluées quantitativement par chromatographie liquide haute performance CLHP en utilisant différents types d'appareils :

- ♦ Une CLHP Waters équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (type 996), d'un passeur d'échantillon 717 et de deux pompes (type 510), l'ensemble est piloté par un ordinateur muni du logiciel Millennium.
- ♦ Une CLHP Waters équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (type 990) et de deux pompes (type 515).
- ♦ Une CLHP équipée d'un intégrateur Shimadzu, d'un détecteur d'absorption UV-visible Gilson (type 115) et d'une pompe Waters (type 515).
- ♦ Une CLHP (HP) équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible HP (type 1050) et de deux pompes HP (type 1050), d'un passeur d'échantillon HP 1050, l'appareil

est également équipé d'un dégazeur modèle dégasy DG-2410. L'acquisition et le traitement des données sont assurés par le logiciel Class VP

♦ Une CLHP équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible SP (type 8450), de deux pompes SP (type 3), d'un passeur d'échantillon SP et d'un fluorimètre Shimadzu RP-530.

Les colonnes utilisées étaient à polarité de phase inverse, silice greffée C<sub>18</sub>, de granulométrie 5 µm, de longueur 250 mm et de diamètre interne 4,6 mm : une colonne Marchery-Nagel Nucleodur 100-5, une colonne Zorbax SB et une colonne Waters Spherisorb 80 ODS 2.

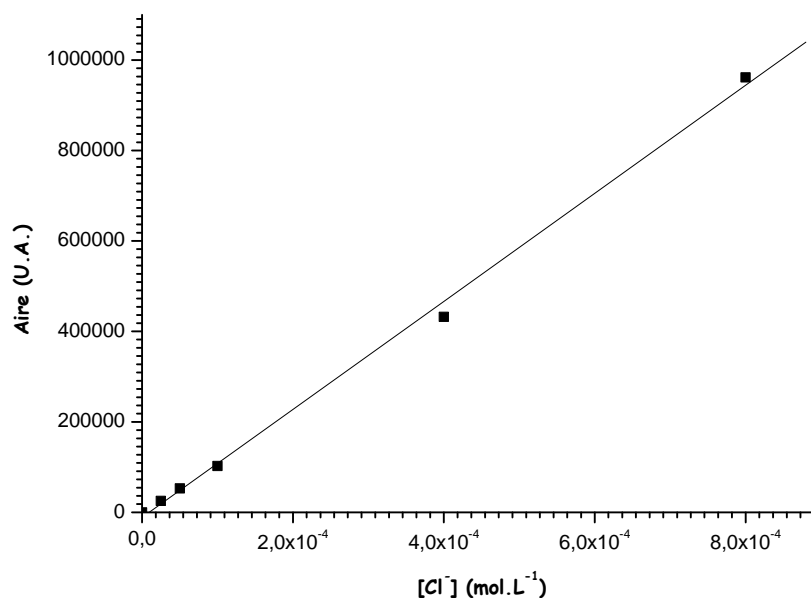
Les séparations ont été effectuées en utilisant comme éluant, soit de l'eau acidifiée avec différents pourcentages d'acide perchlorique ou chlorhydrique afin de fixer le pH, soit un mélange eau et méthanol (40/60). Les débits étaient de 1 mL.min<sup>-1</sup>.

La précision de la méthode est évaluée à  $\pm 5\%$  ; les injections ont été en général effectuées deux fois.

### Chromatographie ionique

L'appareil utilisé est muni d'un détecteur de conductivité de type Waters 431 et d'une pompe de type Gilson 305. Il était également équipé d'un dégazeur G1379 Agilent série 1100 et d'un injecteur relié à une colonne ionique cationique ou anionique selon la nature de l'ion à doser. Cette technique a été utilisée, dans notre cas, pour doser les ions chlorure présents en solution. La colonne chromatographique utilisée était une colonne anionique de type IC-Pak de longueur 150 mm et de diamètre interne 4,6 mm. L'éluant utilisé était un mélange borate/gluconate (glycérine + gluconate de sodium + acide borique + tétraborate de sodium).

Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions dont les concentrations en ions Cl<sup>-</sup> étaient connues (*figure III.6*).



*Figure III.6 : Droite d'étalonnage de la concentration en ions chlorure obtenue par chromatographie ionique.*

### ***E-3-Méthodes de dosages***

#### ***E-3-c-Dosages chimiques***

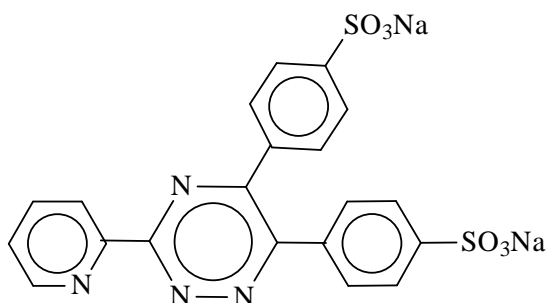
##### ***E-3-c-1-Dosage du fer(II)***

###### **♦ Méthode avec la 1,10-phénanthroline**

Lors de l'irradiation de solutions contenant des espèces de fer(III), il y a formation de fer(II) ; pour doser cette quantité de fer(II), nous avons utilisé la méthode basée sur la formation d'un complexe entre le fer(II) et la 1,10-phénanthroline (cf. paragraphe C1, techniques expérimentales).

###### **♦ Méthode avec la ferrocine**

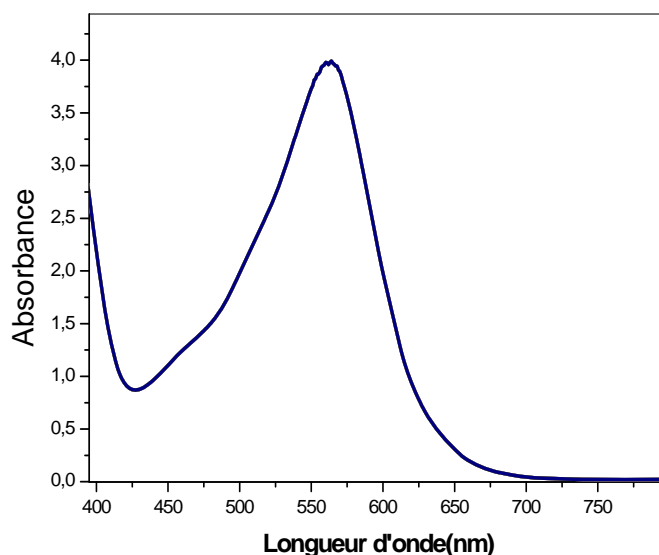
La ferrocine est un puissant agent complexant du fer(II), qui permet de doser le fer dans les eaux naturelles, en formant instantanément un complexe stable de couleur magenta très soluble dans l'eau.



**Figure III.7 :** Structure de la ferrocine

La complexation du fer(II) par la ferrocine est très rapide  $k = 3.10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (Thompsen and Mottola, 1984) et la limite de détection peut atteindre  $0,1 \text{ nmol.L}^{-1}$  (Croot and Hunter, 2000). Ce dosage avec la ferrocine est applicable seulement pour des pH compris entre 4 et 8 où le complexe formé Fe(II)-Ferrocine est stable (Stookey, 1970 ; Kundra et al., 1974)

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe ferreux avec la ferrocine présente un maximum à 562 nm. Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est égal à  $\epsilon = 26500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (figure III.8):



**Figure III.8 :** Spectre d'absorption UV-visible du complexe Fe(II)-Ferrocine .

Le protocole de dosage a été proposé par *Stookey (1970)* et a été adapté à nos conditions de travail. En fait pour la mesure des concentrations, nous avons réalisé le dosage directement dans une cellule carrée de 1 cm de trajet optique. L'absorbance est mesurée à 562 nm. La complexation se fait de manière rapide. Il faut mesurer l'absorbance immédiatement après avoir fini d'ajouter les réactifs, car le complexe formé avec la ferrocine n'est stable que pendant 20 min, après la densité optique varie et fausse donc nos mesures. La concentration de fer(II) a été calculée à partir de cette relation :

$$[\text{fer(II)}] = \frac{(\text{DO}_{\text{solution}} - \text{DO}_{\text{blanc}})_{562} \times 3.6}{\ell \times \epsilon_{\text{Fe(ligand)}^{2+}}}$$

3,6 étant le coefficient de dilution de notre protocole de dosage.

### E-3-c-3-Dosage du fer total

La mesure du fer total a lieu après réduction des espèces de fer(III) en solution, en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine (3 mol.L<sup>-1</sup>). Le dosage du fer total a été réalisé suivant le même protocole décrit par *Stookey (1970)*, mais adapté à nos conditions de travail. Cette méthode est basée sur la formation rapide du complexe entre le fer(II) et la ferrocine. La détermination du fer total présent en solution passe par la lecture de la densité optique à 562 nm.

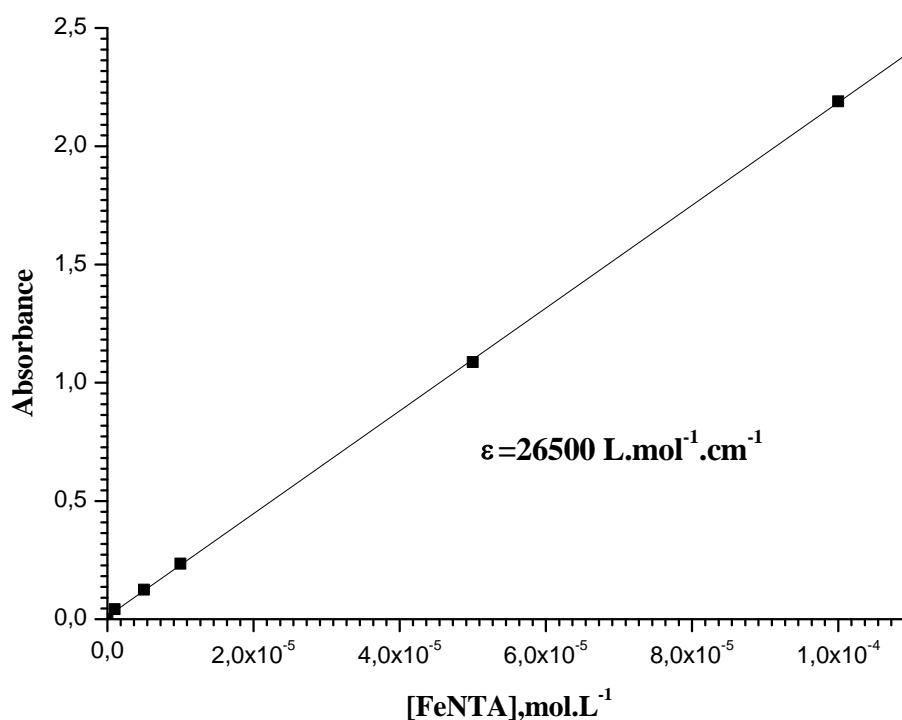
Le protocole que nous avons utilisé pour réaliser ce dosage est le suivant : dans une fiole de 25 mL, nous avons placé environ 15 mL d'eau, puis 0,5 mL d'échantillon et 1 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après agitation du mélange suivi de 10 minutes d'attente, nous avons ensuite ajouté 0,5 mL de ferrocine (0,02 mol.L<sup>-1</sup>), 1,5 mL de tampon acétate d'ammonium et complété à 25 mL avec de l'eau. Dans ces conditions la concentration maximale de fer que l'on peut doser est de 6,3×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Après agitation de ce mélange, la densité optique de la solution à 562 nm est lue dans une cellule de trajet optique  $\ell$ , et la concentration en fer total est obtenue en appliquant le calcul suivant :

$$[\text{fer total}] = \frac{(\text{DO}_{\text{solution}} - \text{DO}_{\text{blanc}})_{562} \times 50}{\ell \times \epsilon_{\text{Fe(ligand)}_3^{2+}}}$$

Bien que la ferrocine soit aussi un complexant pour d'autres ions métalliques (cuivre, cobalt), nous pouvons négliger ces interférences car dans notre cas, ces ions ne sont pas présents.

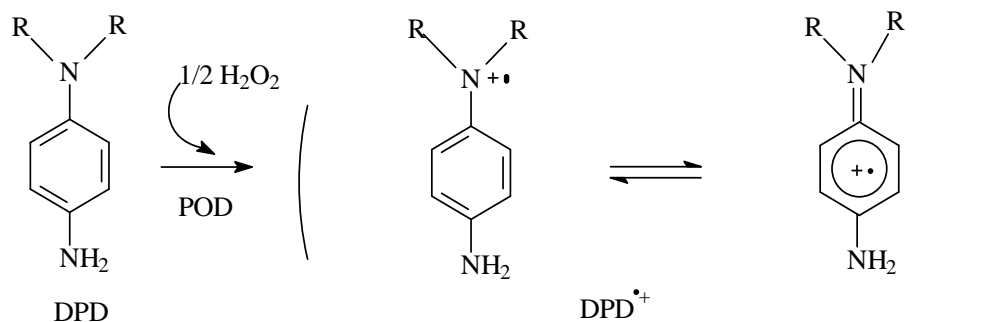
Pour l'étalonnage du dosage de fer(total), nous avons préparé des solutions étalons à partir de solution mère de FeNTA à  $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



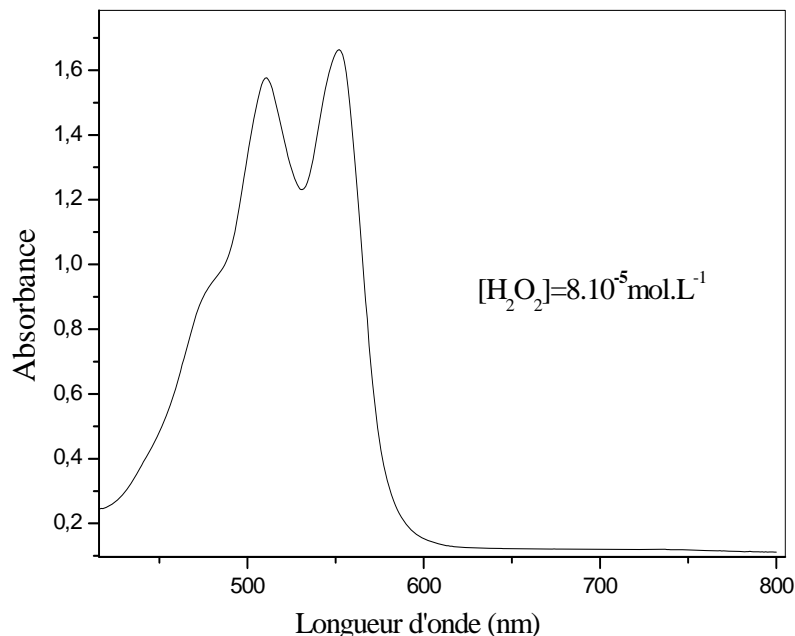
**Figure III.9 :** Droite d'étalonnage de dosage du fer(total).

#### E-3-c-3-Dosage du peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$ :

La concentration en peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a été déterminée par une méthode spectrophotométrique dans laquelle la N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD) est utilisée dans une réaction catalysée par une peroxydase POD. Donc en présence de POD, une molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxyde deux molécules de DPD en radical cation  $\text{DPD}^{\bullet+}$  (*Bader et Hoigné., 1988*).



Le radical  $\text{DPD}^{+\bullet}$  est stable par résonance (*Michaelis and Hill, 1993*), et a une structure possédant deux maxima à 510 nm et à 551 nm avec des coefficients d'absorption molaires respectifs de  $19930 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et de  $21000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.10 :** Spectre d'absorption UV-visible du radical cation  $\text{DPD}^{+\bullet}$ .

Le protocole que nous avons utilisé pour réaliser ce dosage est le suivant : dans une cellule de 1 cm de trajet optique, nous avons placé 1 mL de solution tampon phosphate, puis 2 mL d'échantillon à étudier et 50  $\mu\text{L}$  de DPD, ensuite on ajoute 50  $\mu\text{L}$  de POD.

Après agitation de ce mélange, la densité optique de la solution à 551 nm est lue dans la même cellule carrée de trajet optique  $\ell = 1 \text{ cm}$ , et la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est obtenue en appliquant la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2(\text{total})] = \frac{(\text{DO}_{\text{solution}} - \text{DO}_{\text{blanc}})_{551} \times 3,1}{2 \times \ell \times \varepsilon_{\text{radical}}}$$



#### ***E-4-Dosages du carbone organique total dissous (COT)***

Les mesures du carbone organique total dissous ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Shimadzu TOC 5050A permettant de suivre la minéralisation des composés organiques par voie photochimique.

Les valeurs de COT sont obtenues par soustraction du Carbone Inorganique (IC) au Carbone Total (TC) ; le TC correspond à tout le carbone présent en solution et les carbonates sous forme de carbonates et hydrogénocarbonates correspondent à l'IC. Les analyses ont été effectuées trois fois, la valeur moyenne est annoncée ; avec un écart inférieur ou égal à  $\pm 0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . La limite de détection est de 50 ppb et on peut mesurer jusqu'à 4000 ppm en concentration de carbone.

##### *Mesure du TC (Carbone Total)*

Le carbone se trouvant dans l'échantillon est transformé en  $\text{CO}_2$  dans un tube à combustion ( $690^\circ\text{C}$ ) en présence d'un catalyseur d'oxydation (billes d'alumine recouvertes de platine) qui assure une conversion totale des carbonates de l'échantillon. La détection du  $\text{CO}_2$  formé se fait dans une cellule NDIR (Non Dispersif Infra-Red gaz). La quantification de carbone total dépend d'un étalonnage fait au préalable dans la gamme de concentrations adéquate.

##### *Mesure de l'IC (Carbone Inorganique)*

Les carbonates inorganiques de l'échantillon sont transformés en  $\text{CO}_2$ , après réaction dans une solution d'acide phosphorique à 25% et sont détectés dans la même cellule NDIR que pour le TC. La concentration en IC se détermine de la même façon que celle en TC.

##### *Système de détection du $\text{CO}_2$*

La détection du  $\text{CO}_2$  formé se fait dans la cellule NDIR (Non Dispersif Infra-Red gaz). Dans cette cellule, une source émet des radiations infrarouges ( $\lambda = 4,3 \mu\text{m}$ ) dans deux cavités

(échantillon et référence). La cavité de l'échantillon est balayée par l'air chargé en  $\text{CO}_2$  provenant de l'échantillon. La cavité référence, scellée, est remplie d'argon. Le passage de  $\text{CO}_2$  dans la cavité absorbe de l'énergie, il se crée donc un déséquilibre de température et donc de pression entre les deux cavités d'où une déflexion du diaphragme métallique qui sépare les deux cavités. La mesure de cette déflexion est proportionnelle à la quantité de  $\text{CO}_2$ .

La quantification de TC et IC dépend d'un étalonnage préalable (*figure III.11*). La préparation des solutions standards a été réalisée de la manière suivante : pour le TC nous avons dissous 2,125 g hydrogénophthalate de potassium dans 1 L d'eau pure. La solution résultante contient 1000 mg de carbone. $\text{L}^{-1}$ . Pour le IC, des masses de 3,5 g de bicarbonate de sodium et 4,41 g de carbonate de sodium sont dissoutes dans 1 L d'eau pure. La solution résultante contient 1000 mg de carbone. $\text{L}^{-1}$ .

Les droites d'étalonnage réalisées ont des concentrations comprises entre 0 et 48,1 mg. $\text{L}^{-1}$  pour le carbone total et entre 0 et 51,6 mg. $\text{L}^{-1}$  pour le carbone inorganique.

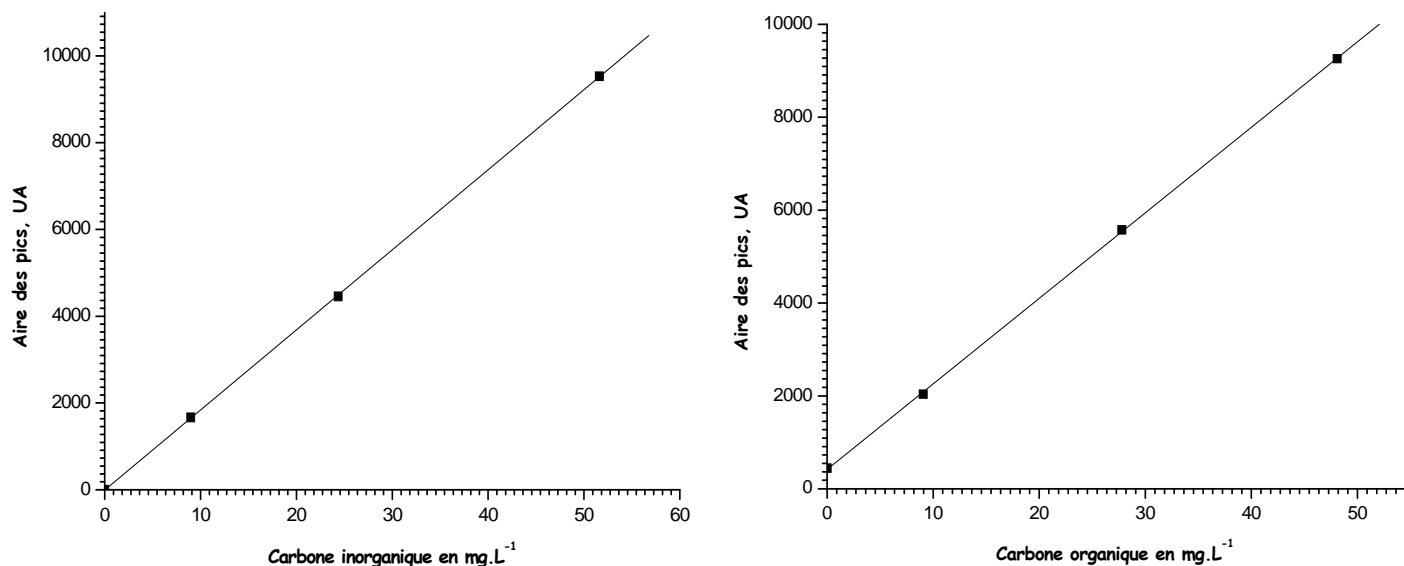


Figure III.11 : Droites d'étalonnages de TC et IC.

### E-5-Dosages du Formaldéhyde HCHO

Les mesures du formaldéhyde formé dans l'échantillon ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de formaldéhyde AL4021. La détection de formaldéhyde (HCHO) est basée sur la réaction en phase liquide du formaldéhyde avec l'acétylacétone et une amine comme  $\text{NH}_3$  (réaction de Hantzsch). Le produit de cette réaction ( $\alpha'$ -diméthyl- $\beta$ - $\beta'$ -diacétyl-pyridine) est tout d'abord excité à 400 nm par une lampe à vapeur de mercure, puis l'émission de fluorescence du composé est détectée à 510 nm. Cette fluorescence est transformée en un signal proportionnel à la concentration de HCHO présente en phase aqueuse, les mesures sont stockées avec une acquisition informatique. La gamme de concentration mesurable par l'analyseur va de  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$  à une limite de détection théorique de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

La courbe d'étalonnage du HCHO a été réalisée, en préparant des solutions étalons entre 5 et  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Nous observons une bonne linéarité dans le domaine de concentration étudié (*figure III.13*) :

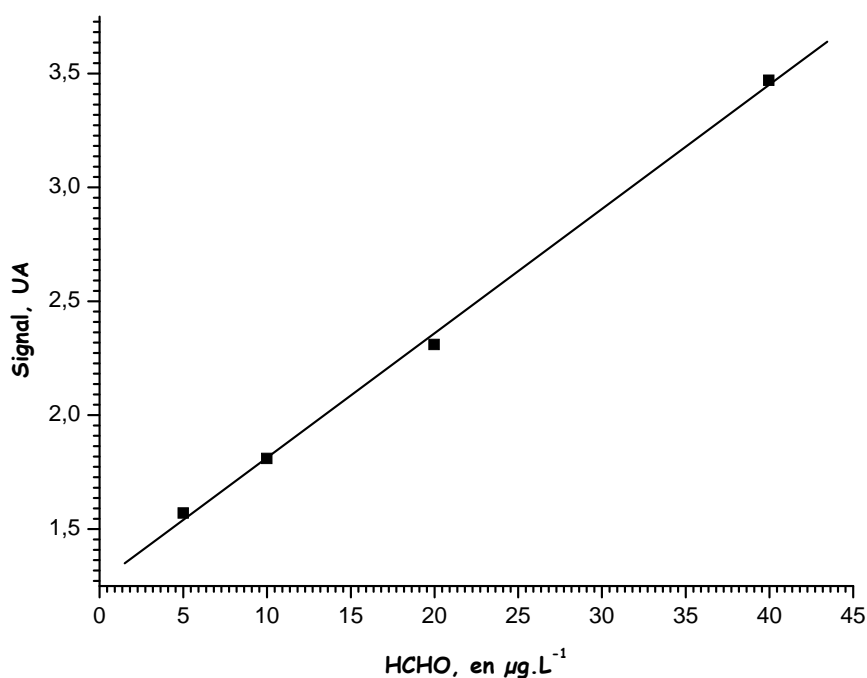


Figure III.12 : Droite d'étalonnage du formaldéhyde

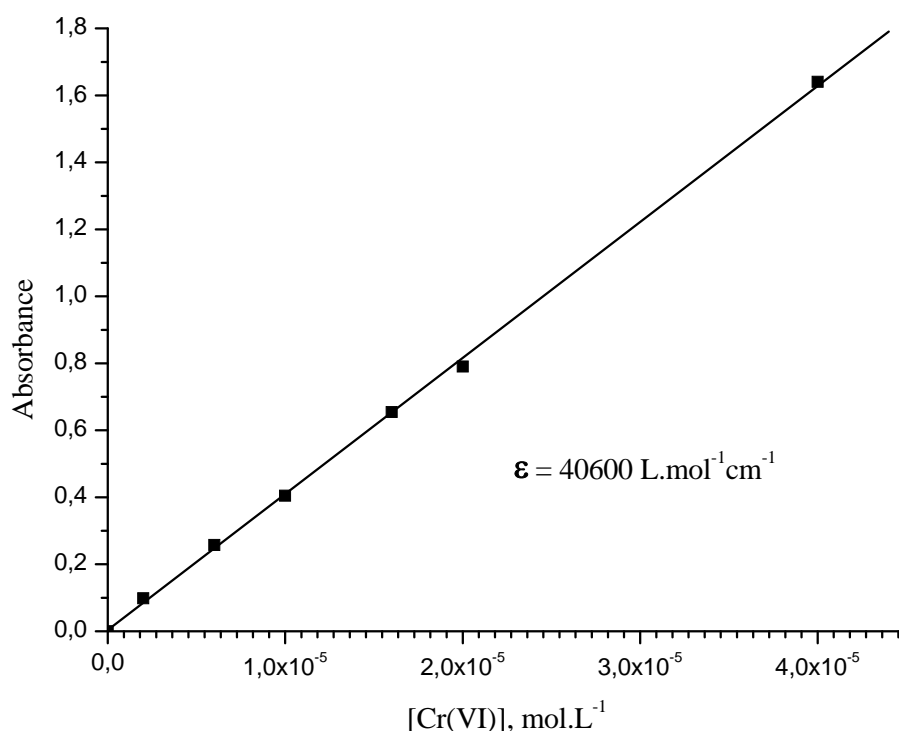
**E-6-Dosage du chrome (VI) par la diphénylcarbazide (DPC)**

En solution légèrement acide, le chrome hexavalent réagit avec la diphénylcarbazide pour donner une coloration rouge-violette qui peut être dosée par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.

Le protocole que nous avons suivi pour réaliser ce dosage est le suivant : dans une fiole de 10 mL, nous avons placé 1mL d'échantillon à analyser, puis nous avons ajouté 3 mL de diphénylcarbazide, ensuite nous avons complété à 10 mL avec l'eau milli-Q. Après agitation du mélange suivi de 10 min d'attente, nous mesurons la densité optique de la solution à 540 nm dans une cellule de trajet optique  $\ell$ . La concentration du chrome(VI) est obtenue en appliquant le calcul suivant :

$$[Chrome(VI)] = \frac{(DO_{\text{solution}} - DO_{\text{blanc}})_{540} \times 10}{1 \times \ell \times \epsilon_{\text{complexe}}}$$

avec,  $\epsilon_{\text{complexe}}$  égal à  $40600 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.13:** Courbe d'étalonnage de chrome(VI) par la diphénylcarbazide (DPC).

## F- Démarche expérimentale

L'approche utilisée pour l'étude de la phototransformation d'un polluant organique et inorganique par les complexes carboxyliques (nitrilotriacétique et citrique) de fer(III) en solution aqueuse homogène est très proche de celle utilisée pour d'autres exemples étudiés dans notre laboratoire. Une description générale est donc donnée dans ce chapitre.

Nous avons débuté nos études par la synthèse des complexes carboxyliques de fer(III). La complexation du fer(III) avec les acides carboxyliques utilisés est dans notre cas généralement de stoechiométrie 1/1. La première étape après la préparation du complexe est de contrôler sa stabilité en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante. Nous avons également regardé l'effet du pH sur la stabilité des complexes.

Au cours de ce travail, le comportement photochimique de différents complexes carboxyliques de fer(III) a été étudié ; d'une part, leur comportement seul en solution et d'autre part en présence de polluants organiques ou inorganiques en solution aqueuse.

### *F-1-Détermination des caractéristiques physico-chimiques des complexes carboxyliques de fer(III) étudiés*

Cette première étape est primordiale car déterminante pour la suite de l'étude. La spectrophotométrie est dans ce cas notre premier outil ; elle nous permet de mettre en évidence l'existence de différentes formes des complexes carboxyliques de fer(III) (pKa) et de déterminer les coefficients d'absorption molaires. Ces premiers résultats nous permettent alors de choisir les différents pH et les longueurs d'onde d'irradiation adéquates pour l'étude de la transformation du polluant photoinduite par le complexe carboxylique de fer(III).

### *F-2-Etude de la stabilité des complexes carboxyliques de fer(III) à l'obscurité et à température ambiante*

Avant de procéder à toute étude sur la phototransformation induite, nous avons tout d'abord suivi la stabilité des complexes carboxyliques de fer(III) à l'obscurité et à température ambiante et également regardé l'effet du pH sur la stabilité.

Cette étape peut en effet mettre en évidence une possible décomplexation spontanée de nos complexes de fer(III) en solution aqueuse. Cette étude a été réalisée en fonction du pH, sur les différentes formes ioniques de complexes en présence et en absence d'oxygène,

essentiellement par spectrophotométrie UV-visible et par chromatographie liquide (CLHP). Dans certains cas, des dosages chimiques ont été réalisés pour suivre l'évolution thermique du fer(III).

### ***F-3-Etude du comportement photochimique de complexe carboxylique de fer(III)***

En tenant compte des données recueillies au cours de nos deux premières étapes, nous avons ensuite étudié la phototransformation directe des complexes. Au cours de ce travail, nous avons pu, en fonction du système d'irradiation utilisé, déterminer des rendements quantiques et suivre les cinétiques de dégradation. Ces études ont été réalisées principalement par spectrophotométrie UV-visible et par chromatographie liquide couplée à une détection UV-visible. Nous avons aussi suivi la formation de fer(II) au cours de ce processus.

Les données de la littérature montrent que les complexes carboxyliques de fer(III) sont, sous irradiation, une source importante de différents types de radicaux  $R^\bullet$ . Pour cette raison, nous avons réalisé des expériences de piégeage de radicaux en RPE sous irradiation pour les différents mélanges de complexes carboxyliques de fer(III). Cela nous a permis de mettre en évidence la formation de différents radicaux et donc de proposer des mécanismes réactionnels de dégradation.

### ***F-4-Etude du comportement photochimique du complexe carboxylique de fer(III) en présence d'un polluant organique ou inorganique***

Après les études préliminaires de la phototransformation directe de complexes carboxyliques de fer(III), nous nous sommes intéressés à l'évolution du système polluant-complexes carboxyliques de fer(III) sous irradiation à différentes longueurs d'onde. Nous avons tout d'abord suivi la stabilité des mélanges (complexe et polluant), à l'obscurité et à température ambiante, afin de nous affranchir de tout processus autre que photochimique.

Lors de l'irradiation de système polluant-complexes carboxyliques de fer(III), nous avons suivi systématiquement la disparition des composés de départ, la formation des photoproduits, du fer(II), de  $H_2O_2$  et du formaldéhyde  $HCHO$  au cours de ces processus. Les produits issus de la photodégradation (photoproduits) ont été identifiés et quantifiés principalement par chromatographie liquide couplée à une détection par spectrophotométrie UV-visible. Nous avons principalement utilisé comme technique la co-injection des produits authentiques commerciaux quand cela était possible. Dans le cas où le polluant est le

chrome(VI) la cinétique d'évolution de ce dernier a été suivie par spectrophotométrie UV-visible mais également par un dosage spectrophotométrique. De plus, la transformation de chrome(VI) en chrome(V ou III) sous irradiation a été caractérisée par résonance paramagnétique électronique RPE.

Au cours de ces différentes études, nous avons évalué l'influence de différents facteurs sur les processus thermique et/ou photochimique afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- la concentration initiale en complexe carboxylique de fer(III),
- la longueur d'onde d'irradiation,
- le pH,
- l'oxygène,
- la présence d'isopropanol utilisé comme capteur de radicaux hydroxyle  $\bullet\text{OH}$ .

De la même façon que pour le complexe carboxylique seul en solution, nous avons déterminé dans le mélange (complexe + polluant) les rendements quantiques de disparition du polluant organique et du complexe carboxylique de fer(III) ainsi que le rendement quantique de formation de fer(II) en solution aqueuse sous irradiation.

### ***F-5-Projection à l'environnement***

L'étude des polluants organiques ou inorganiques dans l'environnement est basée principalement sur l'évaluation de leur durée de demi-vie et le suivi de leur minéralisation sous irradiation solaire.

Dans cette dernière partie, nous avons choisi de suivre dans des conditions d'irradiation artificielle (enceinte à 365 nm) et naturelle, la quantité de carbone organique total (COT) dissous dans les mélanges polluant-complexes carboxyliques de fer(III).

Ces cinétiques de suivi du carbone organique dissous sont toujours couplées à un suivi de la disparition du composé de départ en chromatographie liquide.

D'autre part, nous avons également suivi la phototransformation du chrome(VI) en chrome(V ou III) en présence de complexe carboxylique de fer(III) sous exposition solaire. Les cinétiques de transformation du chrome(VI) sont également suivies par le dosage spectrophotométrique décrit dans la partie dosages chimiques précédemment développée.

## **IV**

### **Dégradation du 4-chlorophénol photoinduite par le complexe FeNTA**



## DEGRADATION DU 4-CHLOROPHENOL PHOTOINDUITE PAR LE COMPLEXE FeNTA

### A- Préparation du complexe Fer-acide nitrilotriacétique

#### *A-1-Acide nitrilotriacétique*

L'acide nitrilotriacétique (NTA) est un acide aminotricarboxylique dont la formule brute est  $C_6H_9NO_6$  ( $M_w = 191,14 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans sa forme acide non dissociée. Son point de fusion est de  $241,5^\circ\text{C}$ . Il est composé de cristaux aciculaires ou prismatiques, sa solubilité dans l'eau à  $22,5^\circ\text{C}$  est de  $1,28 \text{ mg.mL}^{-1}$  ( $6,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et le pH de la solution saturée de NTA est de 2,3.

Le NTA peut séquestrer les ions métalliques pour former des complexes hydrosolubles ; il s'agit d'un agent chélatant important qui trouve de nombreuses applications industrielles. En raison de sa capacité de chélater les ions calcium et magnésium, le sel trisodique du NTA est utilisé, dans certains pays, dans les détergents comme adjuvant pour remplacer les phosphates dont l'utilisation est limitée à cause de leur contribution à l'eutrophisation des lacs et des étangs.

Le NTA est également utilisé abondamment dans le traitement de l'eau des chaudières pour prévenir l'entartrage. Il sert également, mais dans une moindre mesure, dans les domaines de la photographie, de la fabrication des textiles, de la production du papier et de la cellulose, dans les opérations de placage des métaux et de nettoyage. L'utilisation du NTA comme agent thérapeutique a été proposée pour le traitement de l'intoxication par le manganèse (*Kaur et al., 1980*) et pour le traitement de la surcharge en fer étant donné son effet synergique sur la mobilisation du fer par la desferrioxamine (*Pollack et Ruocco, 1981*).

C'est principalement par l'intermédiaire des eaux usées que le NTA se retrouve dans l'environnement. Il est facilement biodégradable et dans certaines conditions, il peut également être dégradé par des réactions chimiques et photochimiques (*Anderson et al., 1985*).

Le NTA est dégradé principalement par les micro-organismes par clivage de la liaison carbone azote entraînant la formation d'intermédiaires comme l'iminodiacétate, le glyoxylate, le glycérate, la glycine et l'ammoniac (*Cripps et Noble, 1973 ; Firestone et Tiedje, 1978*). Les produits métaboliques finaux sont le dioxyde de carbone, l'eau, l'ammoniac et le nitrate (*Anderson et al., 1985*). La vitesse de biodégradation dépend beaucoup de l'acclimatation des micro-organismes (*Pfeil et al., 1968*), de la température (*Eden et al., 1972*), de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau (*Larson et al., 1981*), de la concentration de NTA (*Shannon et al., 1974*), et de la dureté de l'eau (*Bjorndal et al., 1972*). La plupart des complexes NTA-métal se dégradent rapidement.

Du point de vue de la biodégradation, la durée de demi-vie du NTA (de 1 à 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans l'eau souterraine est d'environ 31 heures (*Ventullon et Larson, 1985*). Dans l'eau des rivières dans lesquelles les populations des micro-organismes sont acclimatées, la disparition complète du NTA à des concentrations de 5 à 50  $\text{mg.L}^{-1}$  est effective en l'espace de deux à six jours, tandis que pour des concentrations inférieures à 5  $\text{mg.L}^{-1}$ , l'élimination se ferait en 24 heures (*Warren et Malec, 1972 ; Thompson et Duthie, 1968*).

La complexation de ce ligand se fait avec les métaux rencontrés dans la nature, et notamment le fer et le cuivre. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le fer se trouve en quantité relativement importante dans les cours d'eau et les lacs, soit à l'état natif, soit provenant des effluents domestiques, artisanaux ou industriels. De plus, la constante de complexation entre le fer(III) et le NTA est très forte ( $\log K = 15,7$ ) (*Anderegg, 1986*).

#### ***A-2-Préparation du complexe FeNTA***

Le complexe FeNTA est obtenu de la façon suivante :

Une solution de NTA  $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a été préparée dans l'eau ultrapure. Nous ajoutons de l'hydroxyde de sodium pour avoir une dissolution complète de l'acide. La solution obtenue a un pH de 4,0 ; 50 ml de celle-ci et 35 ml d'une solution tampon sont mélangés dans un bécher. Le tampon est une solution d'acétate de potassium  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ajustée à pH = 4,0 par l'acide acétique. Enfin, nous complétons le mélange à 100 mL avec une solution  $0,67 \text{ mol.L}^{-1}$

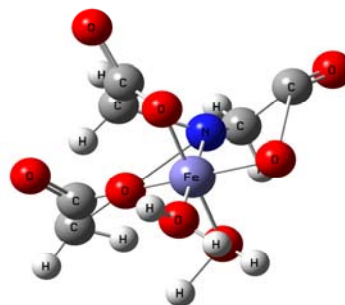
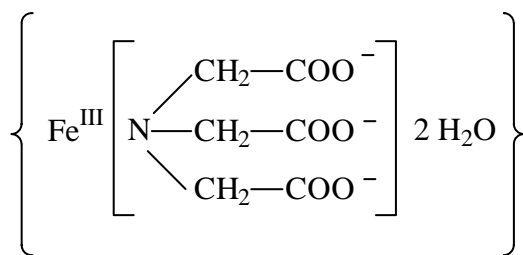
de  $\text{FeCl}_3$  de manière à avoir une concentration finale de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en NTA, et en fer(III), soit un rapport de stœchiométrie (1:1) entre le fer(III) et NTA.

Ce mélange est agité pendant une trentaine de minutes. Au bout de trois à quatre jours, pendant lesquels la solution est laissée à température ambiante et à l'abri de la lumière, le précipité formé (complexe de fer) est lavé, filtré puis séché à l'étuve à  $40^\circ\text{C}$ .

#### A-2-1-Identification du complexe

Le complexe obtenu a été identifié et caractérisé à partir de plusieurs méthodes analytiques et spectroscopiques.

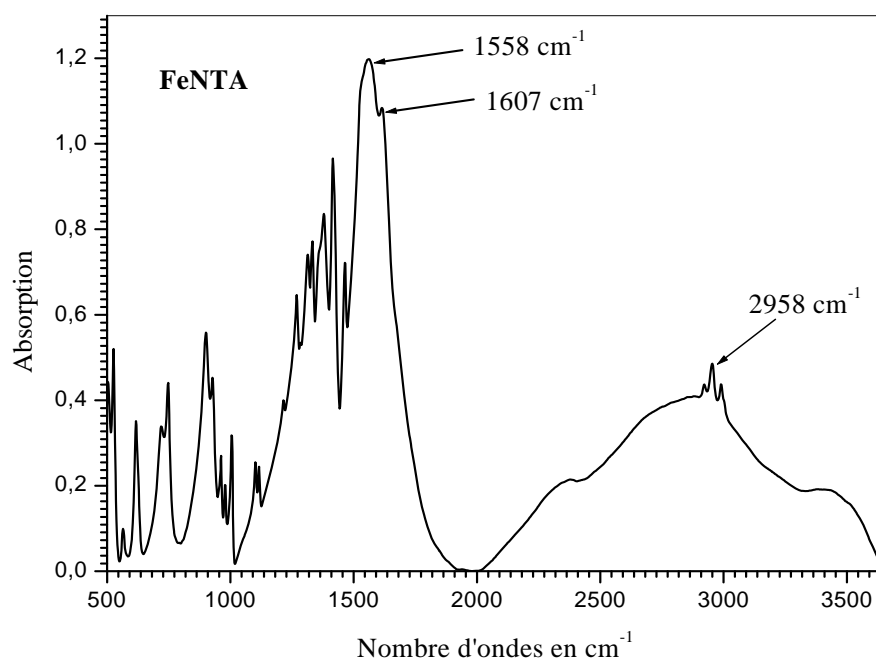
A partir des résultats de microanalyse, représentés dans le tableau ci-dessous, nous avons proposé la formule de notre composé. C'est un complexe dihydraté.



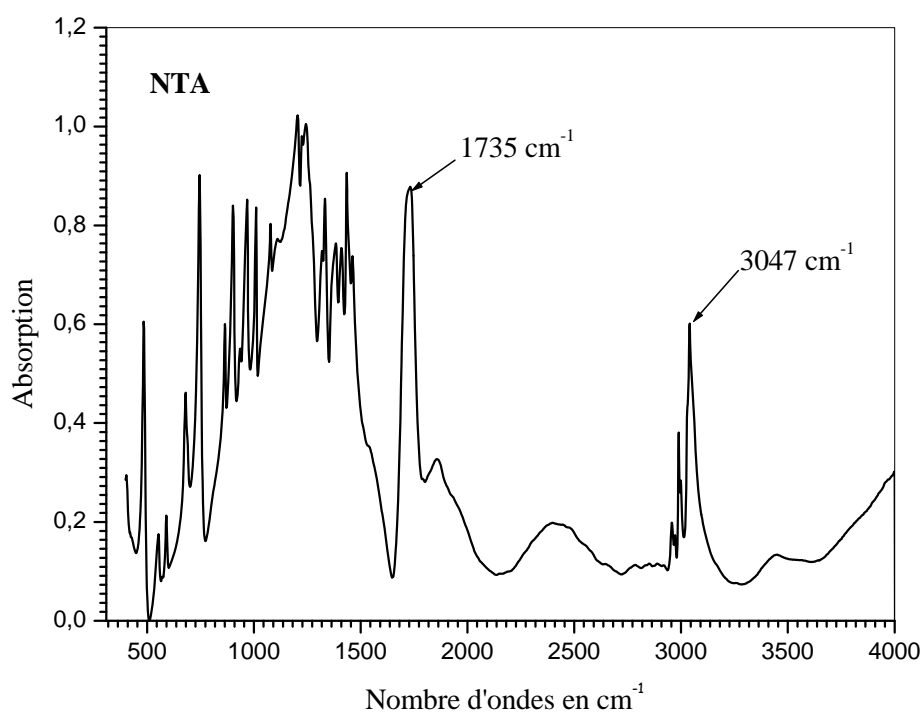
**FeNTA** est de couleur jaune et a une masse molaire  $M_w = 279,9 \text{ g.mol}^{-1}$

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>Fe</b>
<b>% de l'échantillon</b>	26,46	3,48	5,12	20,55
<b>% théorique</b>	25,71	3,57	5	20

**Tableau IV.1:** Pourcentage des éléments présents dans le complexe FeNTA



*Figure IV.1 : Spectre Infra Rouge de FeNTA*



*Figure IV.2: Spectre Infra Rouge de NTA*

Les spectres IR, obtenus à partir d'une pastille de KBr, ont permis de déterminer les différentes fonctions présentes dans le composé. Les spectres du complexe FeNTA et du ligand carboxylique NTA seul sont présentés sur les *figures IV.1* et *IV.2*.

Nous avons noté pour le cas du complexe FeNTA l'apparition d'une bande à  $1607\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux fonctions carboxylates tandis que la bande observée à  $1735\text{ cm}^{-1}$ , qui représente les fonctions acides, a totalement disparu. Les trois fonctions acides sont donc transformées en carboxylates, créant ainsi trois liaisons Fe-O.

### **B-FeNTA en solution aqueuse**

Avant de décrire la dégradation du 4-chlorophénol photoinduite par le complexe FeNTA, nous exposerons les caractéristiques de FeNTA en solution aqueuse.

#### ***B-1- Propriétés physicochimiques de FeNTA en solution aqueuse***

##### **B-1-1-Etude spectroscopique**

La solution du complexe FeNTA est obtenue après une vingtaine d'heures sous agitation afin d'optimiser sa dissolution dans l'eau. La solution ainsi préparée est stable pour plusieurs jours (une semaine). Aucune évolution spectrale, en absence de lumière et à température ambiante, de la solution préparée de FeNTA n'est observée pendant ce laps de temps.

Le spectre d'absorption UV-visible de FeNTA à pH naturel de la solution ( $\sim 3,6$ ) est donné sur la *figure IV.3*. L'absorption est faible dans le visible,  $\epsilon = 180\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à  $365\text{ nm}$ . Elle devient importante en se rapprochant des courtes longueurs d'onde,  $\epsilon = 1770\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à  $313\text{ nm}$ ,  $3300\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à  $296\text{ nm}$ . L'épaule à  $260\text{ nm}$  présente un coefficient d'extinction molaire égal à  $6000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . L'acide nitrilotriacétique NTA, non complexé, n'absorbe pas de façon significative au-delà de  $230\text{ nm}$ .

Comme nous l'avons mentionné précédemment, *Andrianirinaharivelo (1992)* a montré que la stœchiométrie du complexe FeNTA, obtenu par mélange des composants en

solution aqueuse, est égale à 1/1 et analogue à celle présente dans le complexe solide. De plus, les caractéristiques spectrales se sont révélées identiques. Nous avons donc travaillé par la suite avec ce complexe solide.

Ce complexe est extrêmement stable en solution aqueuse et subit un équilibre protolytique entre une espèce protonée présente en milieu acide et l'anion monohydroxy présent en milieu neutre avec un pKa égal à 5,5 (*Schwarzenbach et Heller, 1951*).

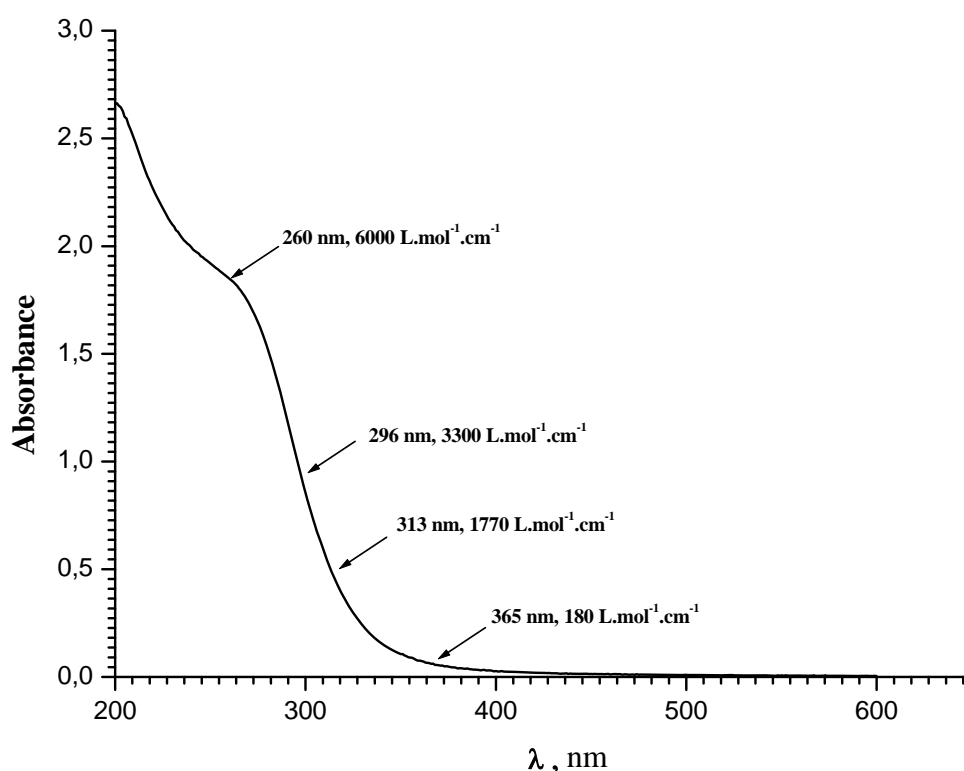
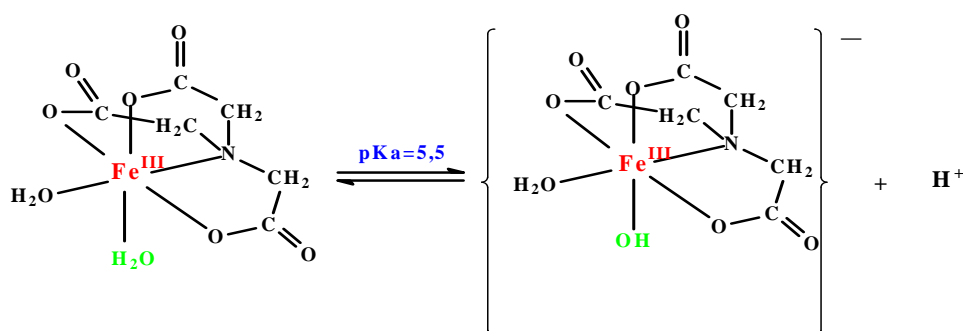
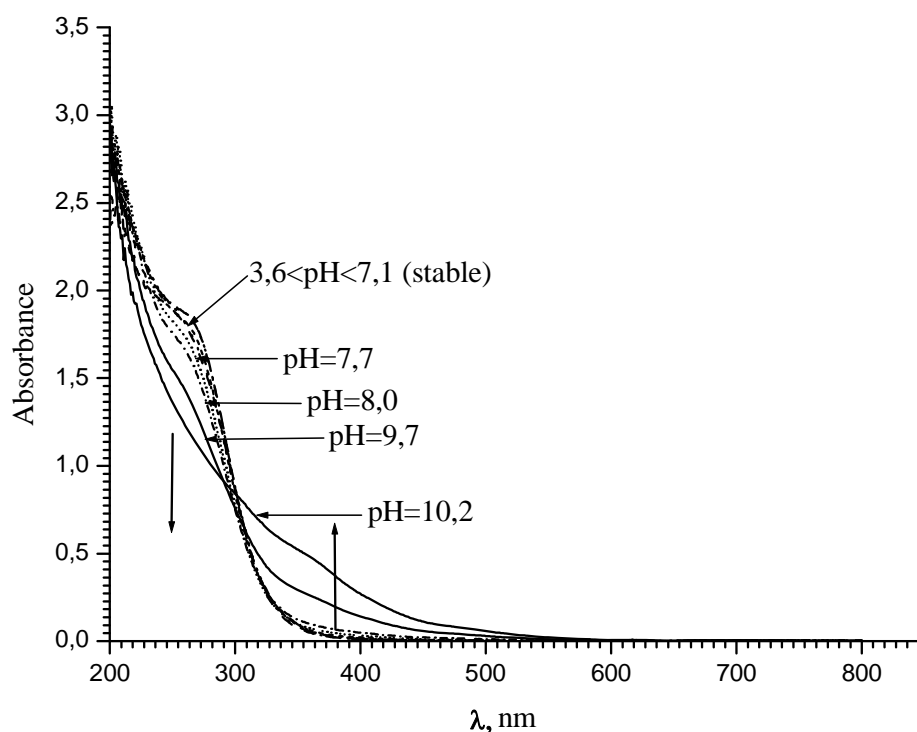


Figure IV.3 : Spectre d'absorption UV-visible du complexe FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 3,6.

### B-1-2- Evolution de la solution de FeNTA en fonction du pH, à température ambiante et à l'obscurité

Le spectre d'absorption UV-visible de FeNTA en solution aqueuse dépend de la variation du pH. En effet, si dans la gamme de pH compris entre 4,0 et 7,0 le spectre reste pratiquement inchangé, à partir de pH = 7,7 une bande d'absorption commence à apparaître dans le visible. Cette bande augmente avec le pH et en même temps l'épaulement en UV se déforme et tend à disparaître (*figure IV.4*).



**Figure IV.4 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible du complexe FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du pH.

Aucune évolution thermique (au noir et à température ambiante) n'est observée à un  $\text{pH} < 7,5$ . Par contre une évolution thermique du complexe FeNTA est observée à des  $\text{pH} > 7,5$ .

L'évolution thermique du complexe FeNTA a été suivie, dans une solution de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pour un pH égal à 8,0. Nos études ont été réalisées à une température de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

L'évolution thermique est suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible (*figure IV.5*). Au cours du vieillissement de la solution, nous avons noté que la densité optique décroît à courtes longueurs d'onde entre 200 et 240 nm et d'autre part qu'une bande située dans le proche UV visible augmente en fonction du temps de vieillissement. Il faut remarquer que cette bande reste stable après un long temps de vieillissement (environ 500 min).

Ce vieillissement peut-être attribué à un phénomène de décomplexation du complexe FeNTA. Ce phénomène de décomplexation peut être suivi et quantifié par HPLC. Nous avons trouvé à la fin du temps de l'évolution thermique du complexe (560 min) qu'il y a 20% en concentration du FeNTA qui est décomplexé par rapport à la concentration initiale de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

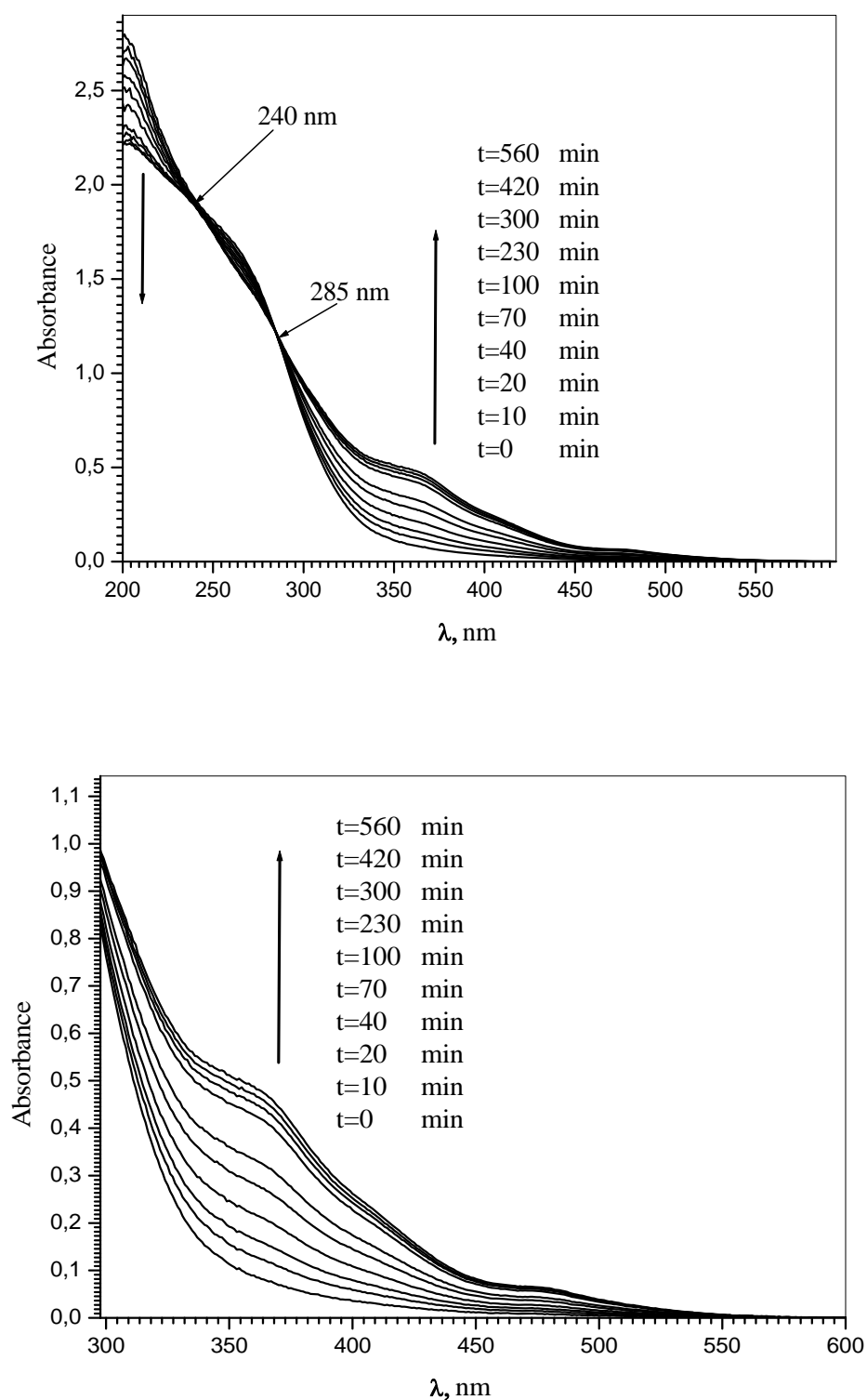
Ce phénomène s'explique par le fait que dans l'édifice de coordination autour du fer(III) une molécule de NTA a été remplacée par des molécules d'eau. Nous remarquons également la présence de deux points isobestiques, l'un est situé à 240 nm et l'autre à 285 nm.

Parallèlement, nous avons regardé l'évolution thermique du complexe en absence d'oxygène. Aucune différence n'est observée en absence d'O<sub>2</sub> sur l'évolution thermique du complexe. Ceci montre que le processus de décomplexation dépend du pH de la solution et pas de l'oxygène.

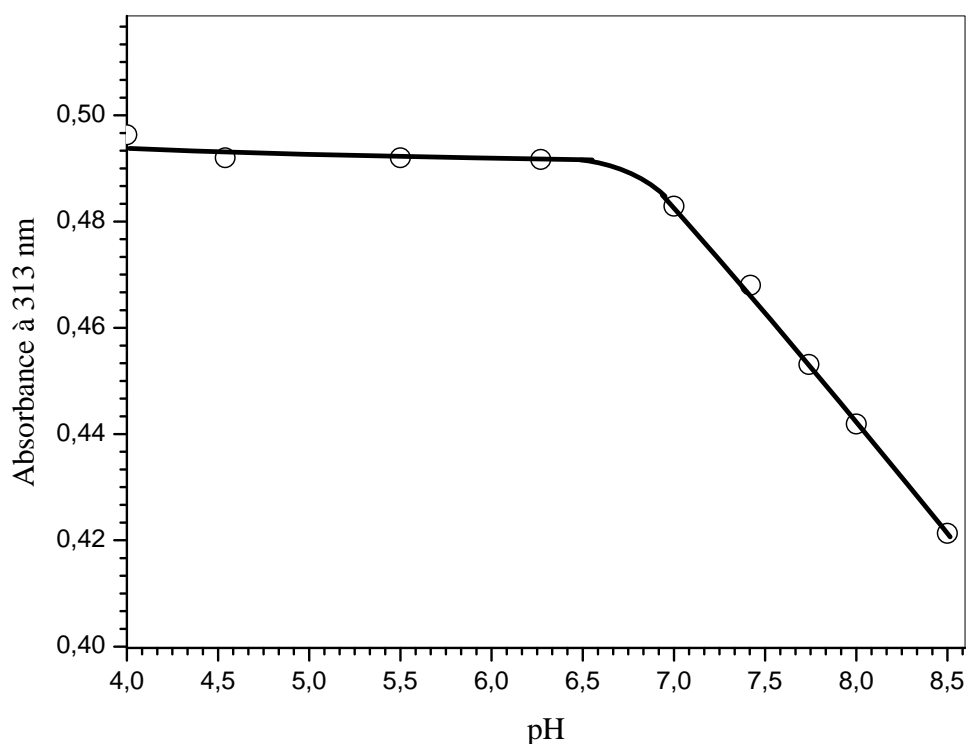
Les résultats obtenus sur la stabilité du complexe FeNTA sont confirmés en mesurant l'absorbance en fonction du pH. Nous observons que le complexe FeNTA est stable pour des pH compris entre 3,6 et 7,0. Par contre, à partir d'un pH > 7,0, l'absorbance à 313 nm de la solution commence à diminuer (*figure IV.6*). L'augmentation de l'absorbance observée à grandes longueurs d'onde peut être attribuée à l'évolution thermique du fer(III) en solution aqueuse diluée.

Au-delà du pH = 7,0, nous ne pouvons pas considérer FeNTA comme stable en solution aqueuse.





**Figure IV.5 :** Evolution thermique du spectre d'absorption UV-visible de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du temps de vieillissement;  $\text{pH} = 8,0$ ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  (milieu aéré ou désaéré).



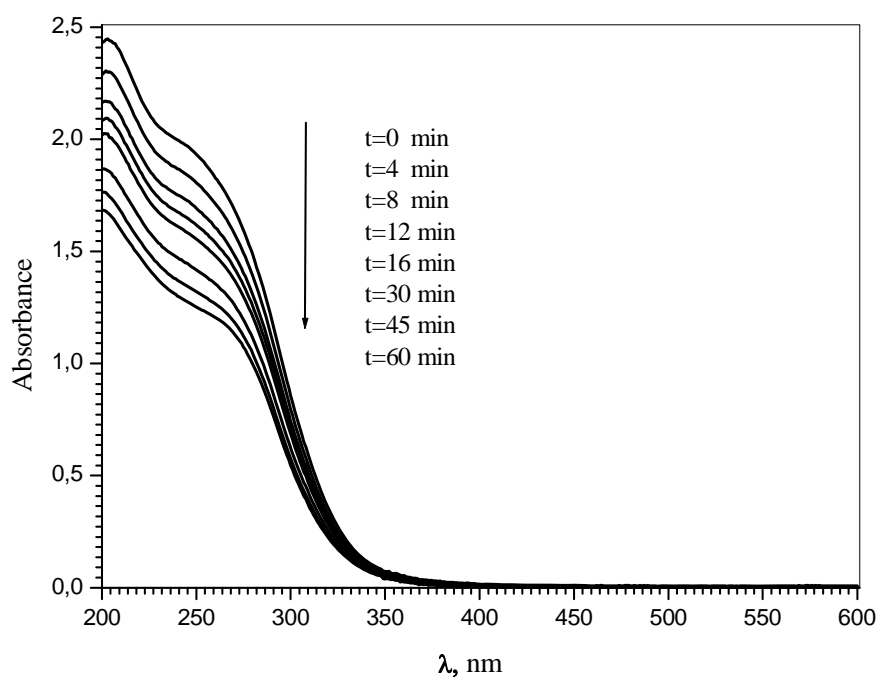
**Figure IV.6 :** Evolution de l'absorbance à 313 nm du FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du pH de la solution ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### **B-2- FeNTA en solution aqueuse : comportement photochimique**

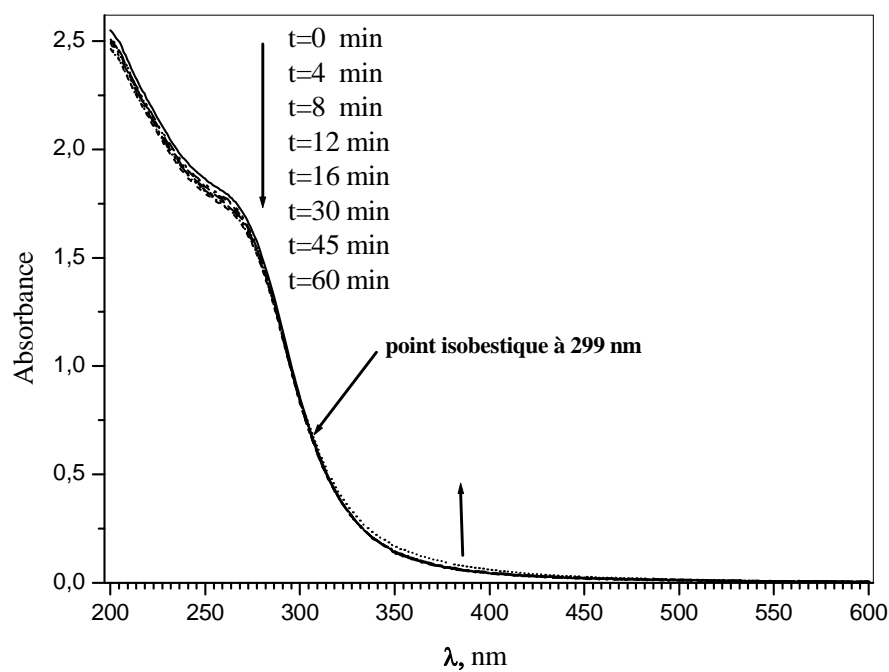
#### **B-2-1- Etude sous irradiation monochromatique de la solution de FeNTA**

Nous avons travaillé avec des solutions de pH égales à 4,0 ou 6,0, qui représentent la zone de pH la plus souvent rencontrée dans les milieux aquatiques naturels. A pH égal 6,0 nous sommes en présence des deux formes du complexe FeNTA ( $pK = 5,5$ ). Cette valeur de pH est en fait un compromis entre les valeurs de pH trouvés dans l'environnement et la stabilité du complexe.

L'irradiation d'une solution de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à 365 nm et à pH = 4,0 en milieu aéré ou désaéré conduit à une évolution très importante du spectre UV-visible. La **figure IV.7** qui représente les spectres d'absorption enregistrés à différents degrés d'avancement de la réaction photochimique montre la diminution de la bande d'absorption en fonction du temps d'irradiation.



**Figure IV.7 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation ; pH = 4,0 ;  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (monochromateur).



**Figure IV.8 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation; pH = 6,0 ;  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (monochromateur).

Par contre, l'excitation d'une solution aqueuse de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH=6,0 et à 365 nm conduit à une évolution différente du spectre d'absorption par rapport à celle obtenue à pH = 4,0. La **figure IV.8** montre que l'évolution spectrale de la solution de FeNTA à pH = 6,0 sous irradiation est très lente, et une absorption apparaît dans le domaine du proche UV-visible, avec la présence d'un point isobestique à 299 nm. Ces résultats se corrélaient parfaitement avec ceux trouvés par **Andrianirinaharivelo (1992)**.

#### B-2-2- Effet de l'oxygène et de la longueur d'onde d'irradiation

Les rendements quantiques  $\phi$  de réduction du fer(III) en fer(II) à partir du complexe FeNTA ont été déterminés à deux longueurs d'onde d'excitation (365 et 313 nm) et à deux pH 4,0 et 6,0. Les résultats à pH = 4,0 sont rassemblés dans le tableau suivant :

$\lambda_{\text{excitation}}, \text{ nm}$	Condition d'irradiation	$[\text{O}_2], \text{ mol.L}^{-1}$	$\phi_{\text{Fe(II)}}$
365 nm	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	0,21
	Solution désaérée	$<10^{-5}$	0,15
313 nm	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	0,34
	Solution désaérée	$<10^{-5}$	0,26

**Tableau IV.2:** Rendements quantiques de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde et de la concentration en oxygène.  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 4,0

Les valeurs du **tableau IV.2** montrent que la présence de l'oxygène dans la solution provoque une légère augmentation des rendements quantiques. Le rapport entre le rendement quantique en milieu aéré et en milieu désaérée est voisin de 1,4 à 365 nm et de 1,3 à 313 nm. De plus nous avons noté que les rendements quantiques de formation du fer(II) dépendent également de la longueur d'onde d'irradiation. Nous retrouvons l'effet classique de la longueur d'onde d'irradiation sur la disparition des complexes de fer, de telle sorte que les rendements quantiques augmentent lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue. La formation du fer(II) à partir de FeNTA en solution aqueuse met en jeu un ou des processus sensibles à la fois à la longueur d'onde d'irradiation et à la concentration en oxygène.

L'effet inverse de la concentration en oxygène a été observé lorsque le pH de la solution est égal à 6,0. Le rapport entre le rendement quantique en milieu aéré et en milieu désaéré est voisin de 0,5 à 365 nm et de 0,7 à 313 nm pour le pH égal à 6,0. Ce résultat est attribué à la réoxydation importante du fer(II) par l'oxygène dissous à pH = 6,0.

Par contre, le même effet classique de la longueur d'onde d'irradiation est observé. Ces rendements quantiques sont rassemblés dans le **tableau IV.3**.

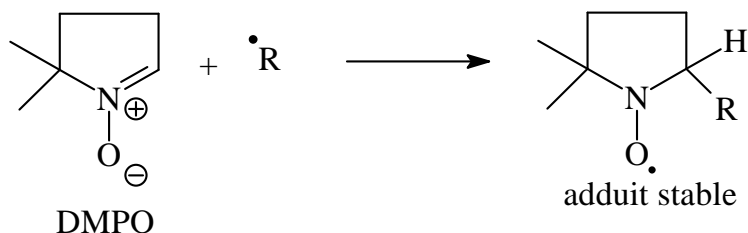
$\lambda_{\text{excitation}}$ , nm	Condition d'irradiation	$[\text{O}_2]$ , mol.L <sup>-1</sup>	$\phi_{\text{Fe(II)}}$
365 nm	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	0,02
	Solution désaérée	$<10^{-5}$	0,04
313 nm	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	0,09
	Solution désaérée	$<10^{-5}$	0,15

**Tableau IV.3:** Rendements quantiques de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde et la concentration en oxygène.  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 6,0

Les rendements quantiques de disparition de FeNTA à pH = 6,0 sont beaucoup plus faibles par rapport à ceux obtenus à pH = 4,0. Les rendements quantiques de formation du fer(II) dépendent donc du pH de la solution et de la forme du complexe présent en solution.

#### B-2-3-Etude du complexe FeNTA en solution aqueuse par résonance paramagnétique électronique (RPE) sous irradiation

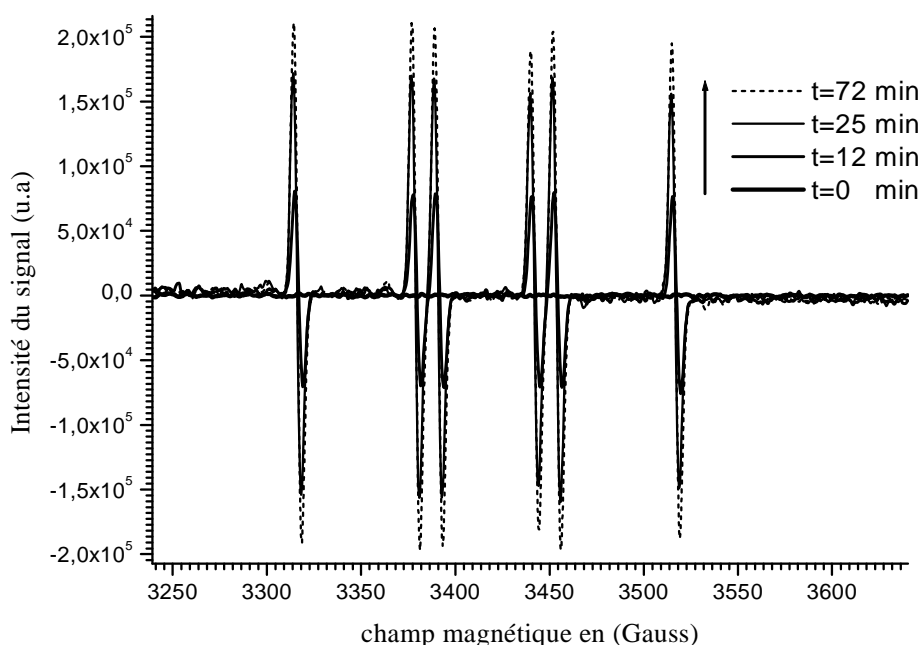
Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous avons réalisé des expériences en RPE sous irradiation sur des solutions de FeNTA. Pour mettre en évidence les différents radicaux nous utilisons le DMPO ( $8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) qui permet de piéger et stabiliser les radicaux formés dans notre système sous irradiation.



Les expériences en RPE sont réalisées à différentes longueurs d'onde d'irradiation en utilisant des filtres qui coupent au-dessous de 345 nm ( $\lambda \geq 345$  nm) et de 300 nm ( $\lambda \geq 300$  nm). Cet aspect est entièrement nouveau, aucune expérience de RPE n'ayant été effectuée lors de la thèse de *S. Andrianirinarivelo (1992)*.

#### *B-2-3-a-Irradiation de la solution de FeNTA à $\lambda \geq 345$ nm*

L'excitation d'une solution de FeNTA  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $\lambda \geq 345$  nm en présence de DMPO ( $8,8 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) à pH = 4,0 ou 6,0 en milieu aéré conduit à la formation d'un signal correspondant à un triplet dédoublé avec une constante de couplage avec l'azote égale à  $a_N = 15,8$  G et celle avec l'hydrogène égale à  $a_H = 18,9$  G. De même, en milieu désaéré nous avons observé le même triplet dédoublé avec les mêmes constantes de couplage mais avec une intensité plus de 10 fois plus forte.

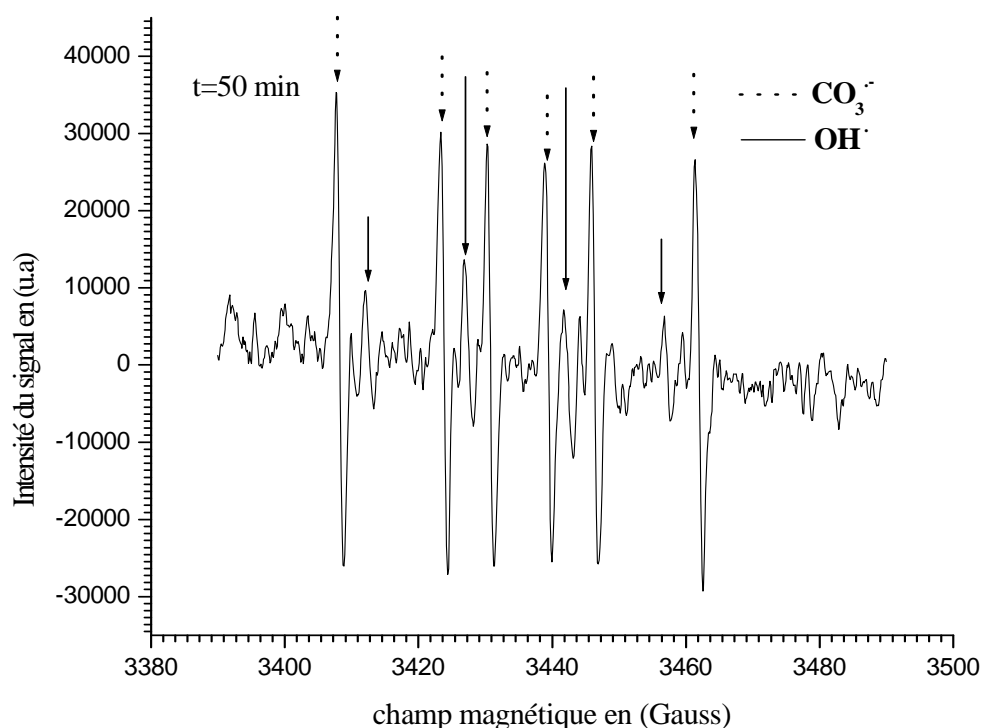


**Figure IV.9 :** Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation d'une solution de FeNTA  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $\lambda \geq 345$  nm en milieu désaéré à pH = 4,0 (ou 6,0) en présence de DMPO.

*B-2-3-b-Irradiation de la solution de FeNTA à  $\lambda \geq 300$  nm*

- En présence d'oxygène :

De la même manière, nous avons irradié une solution de FeNTA  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $\lambda \geq 300$  nm en présence de DMPO, à pH = 4,0 ou 6,0 et en présence d'oxygène. Lors de cette irradiation à plus courtes longueurs d'onde, un signal à 6 pics est de nouveau observé. Cependant, les constantes de couplage sont différentes par rapport à celles trouvées précédemment. Le couplage avec l'azote est égal à  $a_N = 15,7$  G et le couplage avec l'hydrogène est égal à  $a_H = 22,8$  G (*figure IV.10*). De plus, nous notons sur le spectre RPE des pics de faibles intensités. Ces pics peuvent correspondre à un faible signal de l'adduit  $\bullet OH$  sur le DMPO. On ne peut pas exclure la présence du radical identifié à grandes longueurs d'onde. Il faut également signaler que dans ces conditions nous remarquons la présence d'un faible signal dû à la photochimie du DMPO, comme cela a été signalé par *Jantzen et Ping-Liu (1973)*.



**Figure IV.10 :** Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation d'une solution de FeNTA  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $\lambda \geq 300$  nm en milieu aéré à pH = 4,0 (ou 6,0), en présence de DMPO.

*-En absence d'oxygène :*

Par contre, en milieu désaéré, l'irradiation d'une solution de FeNTA  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à pH= 4,0 ou 6,0 à courtes longueurs d'onde conduit à la formation du même adduit radicalaire avec le DMPO que sous irradiation à plus grande longueurs d'ondes. Cela montre que la formation du radical observé en milieu aéré dépend de la longueur d'onde d'irradiation et nécessite la présence d'oxygène.

### **B-3-Dégradation du 4-CP photoinduite par le complexe FeNTA sous irradiation**

Dans cette partie, nous nous intéressons à la capacité de FeNTA à photoinduire la dégradation d'un composé organique, dans le cas présent le 4-chlorophénol (4-CP). Les irradiations ont été effectuées dans une enceinte à 365 nm mais également au monochromateur à 313 et 365 nm dans le but de déterminer les rendements quantiques des réactions intervenant dans ce système.

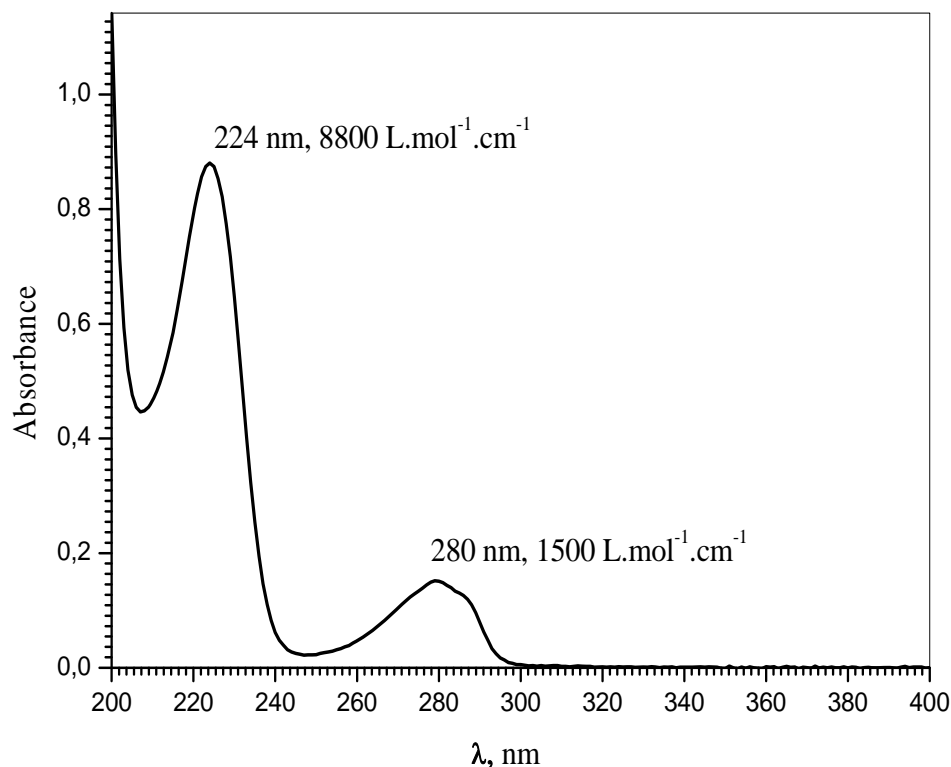
Avant de débiter cette partie, l'étude de l'évolution thermique du mélange FeNTA/4-CP est nécessaire pour détecter d'éventuelles interactions ou dégradations en absence de lumière.

#### ***B-3-1-Etude du mélange de FeNTA et 4-CP à température ambiante et dans l'obscurité***

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 4-CP ( $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) est présenté sur la **figure IV.11**. Il montre deux bandes d'absorption avec des maximums à 224 et 280 nm. Les coefficients d'absorption molaire aux deux longueurs d'onde 224 et 280 nm sont égaux à 8800 et 1500 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature. De plus, il faut noter que le 4-CP n'absorbe pas dans le

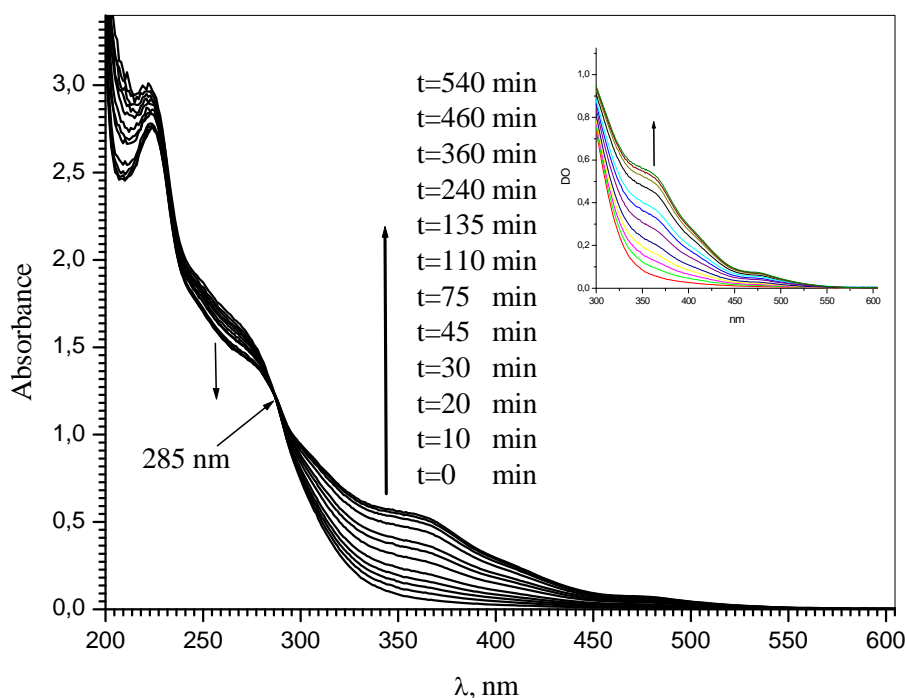


domaine de longueurs d'onde  $\lambda > 310$  nm. Nous n'avons jamais travaillé dans des conditions permettant la présence de la forme anionique de 4-CP ( $pK_a = 9,4$ ).



**Figure IV.11** : Spectre d'absorption d'une solution de 4-CP  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, à pH = 4,0.

L'évolution du spectre d'absorption du mélange entre FeNTA et 4-CP dépend du pH. En effet, comme dans le cas de FeNTA seul en solution nous n'avons pas noté d'évolution spectrale du mélange pour des pH  $< 7,5$ . Par contre à pH  $> 7,5$ , nous avons remarqué une forte évolution spectrale du mélange de FeNTA et 4-CP à température ambiante et à l'obscurité (**figure IV.12**). Au cours du vieillissement du mélange, nous retrouvons l'évolution caractéristique de FeNTA à ces pH.



**Figure IV.12 :** Evolution thermique du spectre d'absorption UV-visible du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps;  $\text{pH} = 8,0$ ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  (milieu aéré ou désaéré).

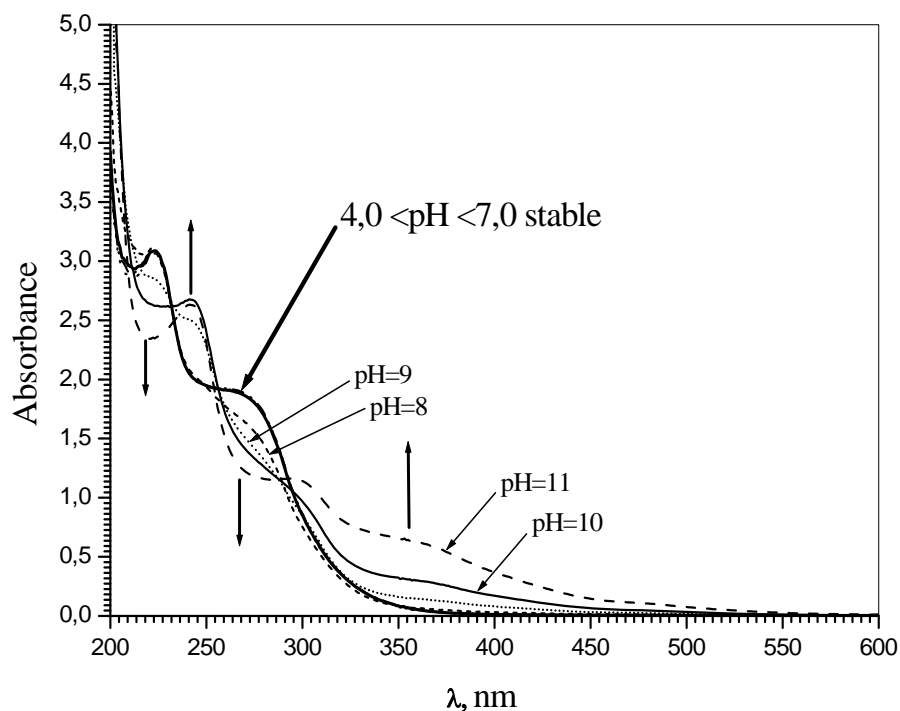
Simultanément, nous avons vérifié la dégradation du 4-CP par CLHP. Aucune dégradation du 4-CP n'a été observée au cours de cette évolution thermique. De plus, aucun effet d'oxygène est à noter sur l'évolution thermique du mélange de FeNTA et 4-CP.

Ces résultats montrent que l'évolution thermique est similaire à celle observée dans le cas du complexe FeNTA seul et que le 4-CP n'intervient pas dans le processus de décomplexation.

### B-3-2-Evolution spectrale en fonction du pH

Sur la **figure IV.13**, nous avons représenté le spectre du mélange de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et 4-CP  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du pH. Nous ne notons aucune modification du spectre d'absorption du mélange pour des pH compris entre 4,0 et 7,0.

En revanche à  $\text{pH} \geq 8,0$ , nous notons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption avec des maximums à 242 nm et entre 350 et 400 nm. Dans le même temps, nous observons la disparition des deux bandes d'absorption situées vers 270 et 224 nm.



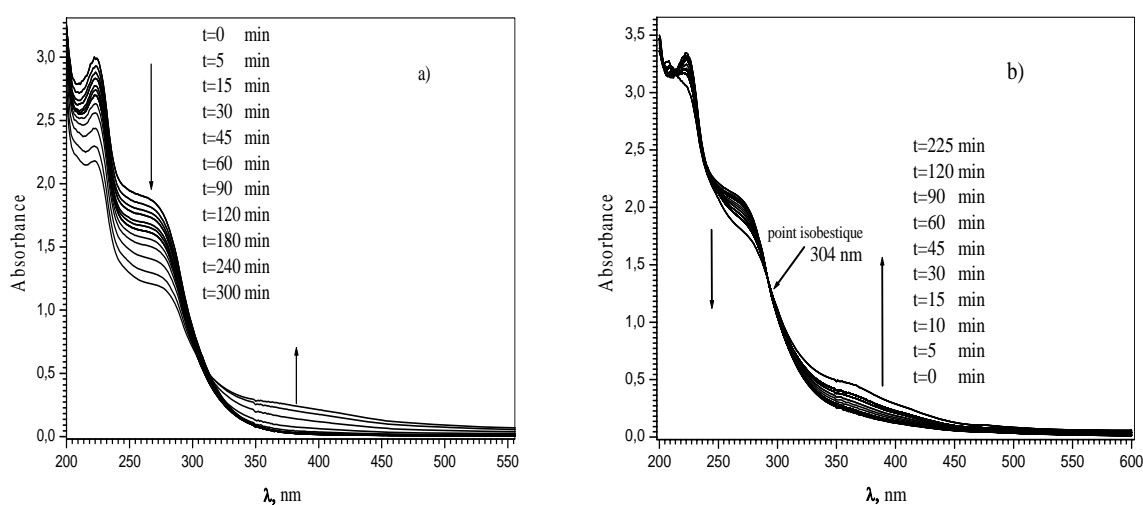
**Figure IV.13 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du pH.

Pour des  $\text{pH} \geq 8,0$  nous observons donc une évolution importante du spectre UV-visible qui semble être due à la libération du fer en solution (décomplexation). De plus, la disparition de la bande à 224 nm pour des pH encore plus élevés laisse à penser que le 4-CP subit à son tour une transformation. Comme pour FeNTA seul, les études ont été menées en priorité à  $\text{pH} = 4,0$  et  $6,0$ .

### B-3-3-Etude sous irradiations monochromatiques du mélange FeNTA/4-CP

#### B-3-3-a- A $\lambda = 365 \text{ nm}$

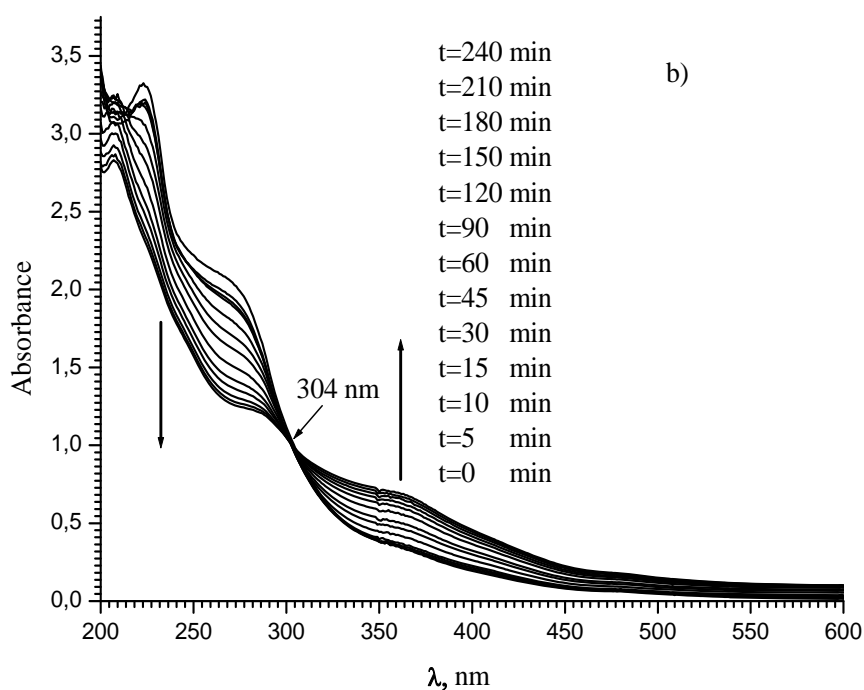
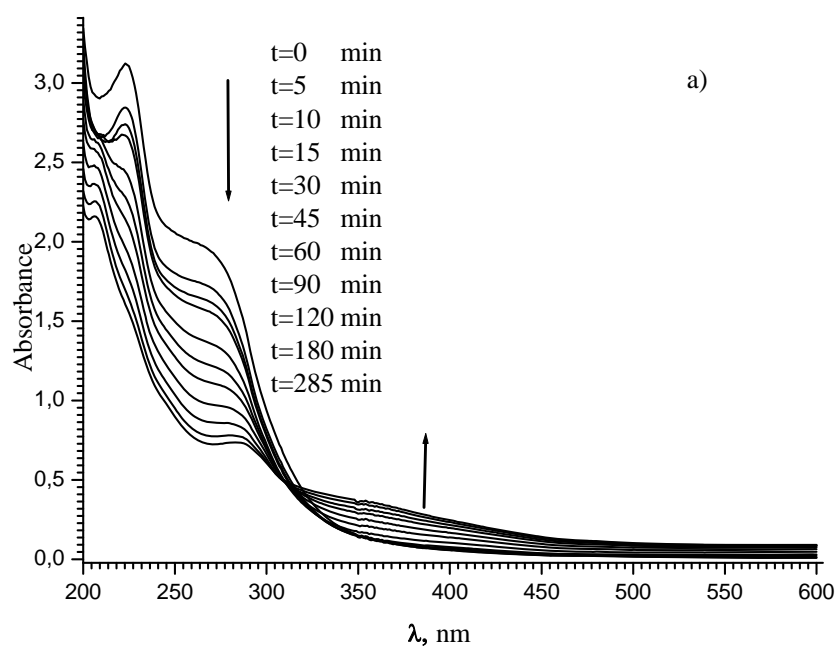
Sur la **figure IV.14 -(a)**, nous avons représenté le spectre d'absorption UV-visible d'un mélange FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à différents temps d'irradiation à 365 nm et à pH = 4,0. Une évolution très importante est observée au cours de l'irradiation. En effet, nous observons une diminution de la densité optique entre 200 et 300 nm qui correspond aux transformations simultanées du FeNTA et du 4-CP. Pour de plus longs temps d'irradiation, nous notons l'apparition d'une bande d'absorption qui s'étend jusque dans le domaine du visible. A pH = 6,0, l'évolution spectrale du mélange FeNTA/4-CP est moins marquée (**figure IV.14 -(b)**). Cependant, nous remarquons de nouveau la présence d'un point isobestique mieux défini à 304 nm.



**Figure IV.14 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH = 4,0 ; b) pH = 6,0 ;  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (monochromateur).

#### B-3-3-b – A $\lambda = 313 \text{ nm}$

Sur la **figure IV.15**, nous avons représenté le spectre d'absorption UV-visible du mélange FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation à 313 nm à pH = 4,0 et 6,0. Lors de l'irradiation, nous avons noté les mêmes évolutions que celles observées précédemment à 365 nm.



**Figure IV.15 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH = 4,0 ; b) pH = 6,0 ;  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur).

## B-3-4- Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA, et de formation du fer(II)

*Rappel : Pour le calcul des rendements quantiques, nous nous sommes placés sur une échelle de temps assez courte de façon à ne pas dépasser 10% de disparition ou de formation de l'espèce considérée. Ce type d'irradiation a une géométrie bien contrôlée et permet la détermination précise du nombre de photons absorbés et donc des rendements quantiques de disparition du 4-CP ( $\Phi_{4-CP}$ ) et FeNTA ( $\Phi_{FeNTA}$ ), et de formation du fer(II) ( $\Phi_{Fe(II)}$ ). Les différents paramètres qui peuvent influencer l'efficacité de la dégradation ont été étudiés. Les rendements quantiques sont calculés avec une incertitude de  $\pm 10\%$  et les dosages par CLHP à  $\pm 5\%$ .*

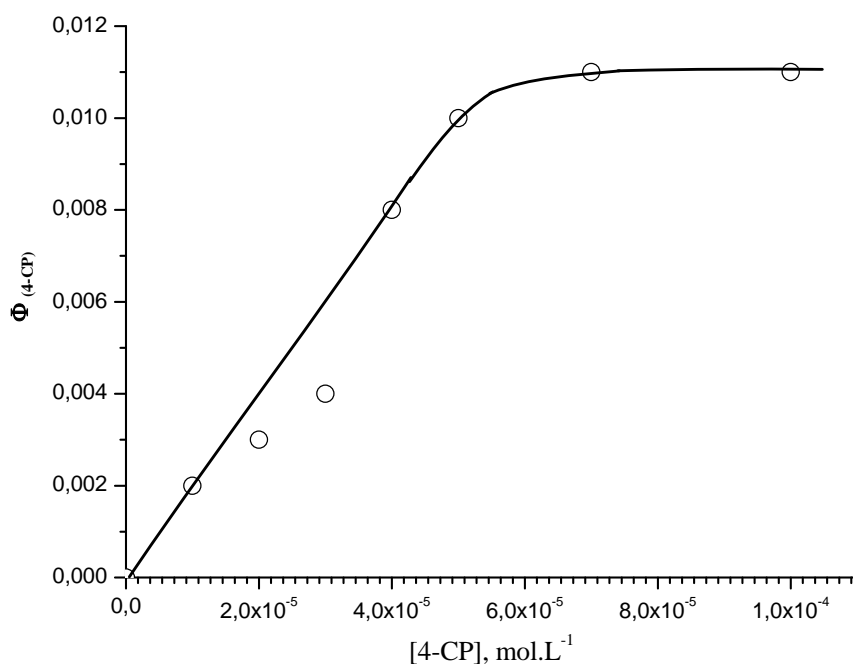
B-3-4-a-Influence de la concentration initiale en 4-CP

Les rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA ont été calculés pour des solutions de FeNTA - 4-CP où seule la concentration du 4-CP varie dans le domaine  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. La concentration du FeNTA est maintenue constante et égale à  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le pH de départ de notre solution est égal à 4,0,  $\lambda = 365$  nm (*tableau IV.4*).

[4-CP], mol.L <sup>-1</sup>	$\phi_{4CP}$	$\phi_{FeNTA}$
$10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$27 \times 10^{-2}$
$7 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$26 \times 10^{-2}$
$5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$26 \times 10^{-2}$
$4 \times 10^{-5}$	$0,8 \times 10^{-2}$	-----
$3 \times 10^{-5}$	$0,4 \times 10^{-2}$	-----
$2 \times 10^{-5}$	$0,3 \times 10^{-2}$	$26 \times 10^{-2}$
$10^{-5}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$26 \times 10^{-2}$

**Tableau IV.4 :** Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA en fonction de la concentration en 4-CP à pH = 4,0,  $\lambda = 365$  nm.

Comme le montrent les valeurs du **tableau IV.4** et la **figure IV.16**, le rendement quantique de disparition du 4-CP augmente avec la concentration en 4-CP et atteint un plateau pour des concentrations supérieures ou égales à  $7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure IV.16 :** Evolution du rendement quantique de disparition du 4-CP en fonction de la concentration initiale en 4-CP à pH = 4,0. ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$  ; solution aérée.)

Cette diminution du rendement quantique de disparition du 4-CP quand la concentration en 4-CP diminue est certainement due à la compétition qui peut intervenir entre le 4-CP et le FeNTA pour la réactivité des espèces radicalaires formées sous irradiation.

#### B-3-4-b-Effet du pH

Nous avons comparé les rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA, et de formation du fer(II) à deux pH dans un milieu aéré.

Comme le montre le **tableau IV.5**, le rendement quantique de disparition du 4-CP est semblable que l'on soit à pH 4,0 ou 6,0. Par contre, nous observons une forte diminution

(environ 10 fois plus faible) des rendements quantiques de disparition de FeNTA et de formation du fer(II) lorsque le pH de solution augmente. Ce résultat est en accord avec la plus faible évolution observée sous irradiation en spectrophotométrie UV-visible à pH 6,0 par rapport à pH 4,0. La différence de comportement pour l'évolution des rendements quantiques observée entre le 4-CP (indépendant du pH) et le FeNTA (fortement dépendant du pH) reste difficile à expliquer à ce stade de notre étude.

pH	conditions	[O <sub>2</sub> ], mol.L <sup>-1</sup>	$\phi_{4\text{-CP}}$	$\phi_{\text{FeNTA}}$	$\phi_{\text{Fe(II)}}$
4,0	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-2}$	0,27	0,28
	Solution désaérée	$< 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$	0,26	0,22
6,0	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$
	Solution désaérée	$< 10^{-5}$	$2 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$

**Tableau IV.5:** Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA, et de formation du fer(II) en fonction de la concentration en oxygène et du pH. ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[4\text{-CP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ )

#### B-3-4-c-Effet de la concentration en oxygène

L'oxygène représente généralement un paramètre important dans les processus photochimiques. L'effet d'oxygène a donc été étudié lors de l'irradiation à 365 nm du mélange FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu aéré, désaéré, à pH = 4,0 et 6,0.

D'après les valeurs du **tableau IV.5**, nous observons qu'il n'y a pas une grande variation des rendements quantiques de disparition de FeNTA. Pour les rendements quantiques de formation du fer(II) nous retrouvons le même effet que dans la solution de FeNTA seul, c'est-à-dire une faible diminution en absence d'oxygène. Par contre, le rendement quantique de disparition du 4-CP diminue de manière significative en absence d'oxygène (environ d'un ordre de grandeur). Ils sont environ 11 et 6 fois plus faibles en absence d'oxygène respectivement à pH = 4,0 et 6,0. L'absence d'oxygène dans le milieu inhibe fortement la réaction de dégradation du 4-CP photoinduite par FeNTA.



B-3-4-d-Effet de la longueur d'onde d'irradiation

Des solutions de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de 4-CP ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été irradiées à 2 longueurs d'onde différentes (365 et 313 nm) et à deux pH (4,0 et 6,0). Les rendements quantiques obtenus sont regroupés dans le **tableau IV.6** suivant :

pH	$\lambda_{\text{excitation}}$ , nm	$\phi_{4\text{-CP}}$	$\phi_{\text{FeNTA}}$	$\phi_{\text{Fe(II)}}$
4,0	365	$1,1 \times 10^{-2}$	0,27	0,28
	313	$1,8 \times 10^{-2}$	0,50	0,46
6,0	365	$1,2 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$
	313	$3,0 \times 10^{-2}$	0,17	0,16

**Tableau IV.6 :** Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeNTA , et de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde d'irradiation (milieu aéré).

On retrouve le phénomène classique du processus de photooxydoréduction favorisé à courtes longueurs d'onde.

B-3-4-e-Effet de la présence de 4-CP sur les rendements quantiques de disparition du FeNTA et de formation du fer(II)

Nous avons également comparé les rendements quantiques de disparition du FeNTA et de formation du fer(II) à deux pH dans un milieu aéré, en présence et en absence de 4-CP. La comparaison est présentée dans le **tableau IV.7**:

pH	conditions	365 nm		313 nm	
		$\phi_{\text{FeNTA}}$	$\phi_{\text{Fe(II)}}$	$\phi_{\text{FeNTA}}$	$\phi_{\text{Fe(II)}}$
4,0	En présence de 4-CP	0,27	0,28	0,50	0,46
	En absence de 4-CP	0,25	0,21	0,35	0,34
6,0	En présence de 4-CP	$3,9 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$	0,17	0,16
	En absence de 4-CP	$3,2 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	0,11	0,09

**Tableau IV.7 :** Rendements quantiques de disparition du FeNTA , et de formation du fer(II) en présence et en absence de 4-CP, ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[4\text{-CP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

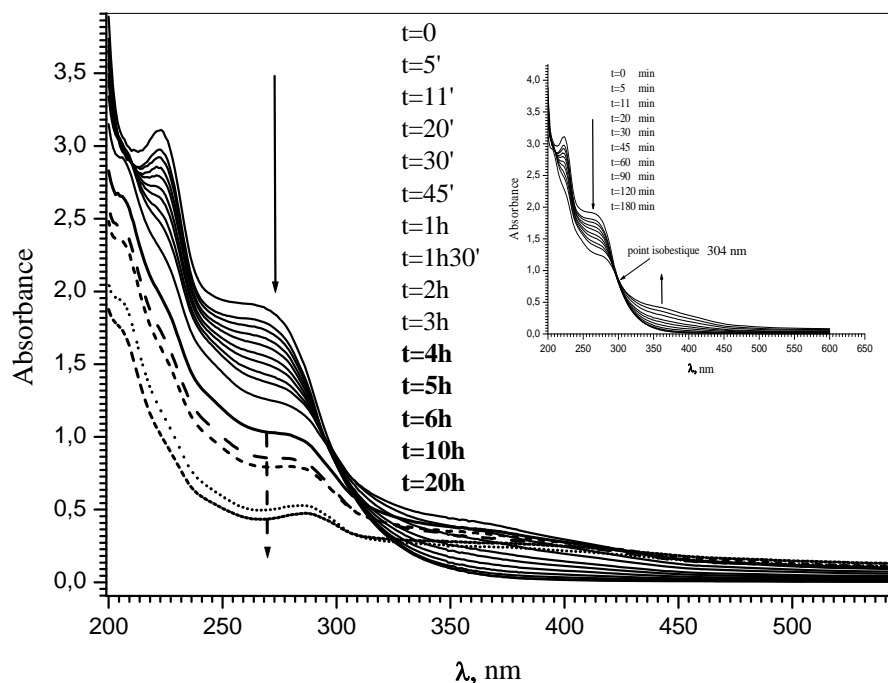
$\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ ou } 313 \text{ nm}$  ; milieu aéré).

Comme le montre le **tableau IV.7**, les rendements quantiques de disparition de FeNTA et de formation du fer(II) sont plus faibles en absence de 4-CP. Cet effet est encore plus marqué à 313 nm avec des valeurs de rendement quantique diminuées de 30 à plus de 40 % en absence de 4-CP.

#### B-3-5-Etude sous irradiation en enceinte à 365 nm du mélange FeNTA-4-CP

Nous rappelons que nous avons choisi de réaliser nos expériences d'irradiation à 365 nm qui est une longueur d'onde représentative du spectre solaire ( $\lambda \geq 290$  nm) et suffisamment énergétique pour induire le transfert d'électron intramoléculaire dans les complexes de fer et plus particulièrement le complexe FeNTA. De plus, l'enceinte d'irradiation nous permet de travailler à plus grande échelle avec un volume de 100 mL nécessaire pour des études cinétiques et l'identification des photoproduits.

Sur la **figure IV.17** nous présentons l'évolution spectrale UV-visible du mélange FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ ) et 4-CP ( $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ ) sous irradiation dans une enceinte émettant à 365 nm.

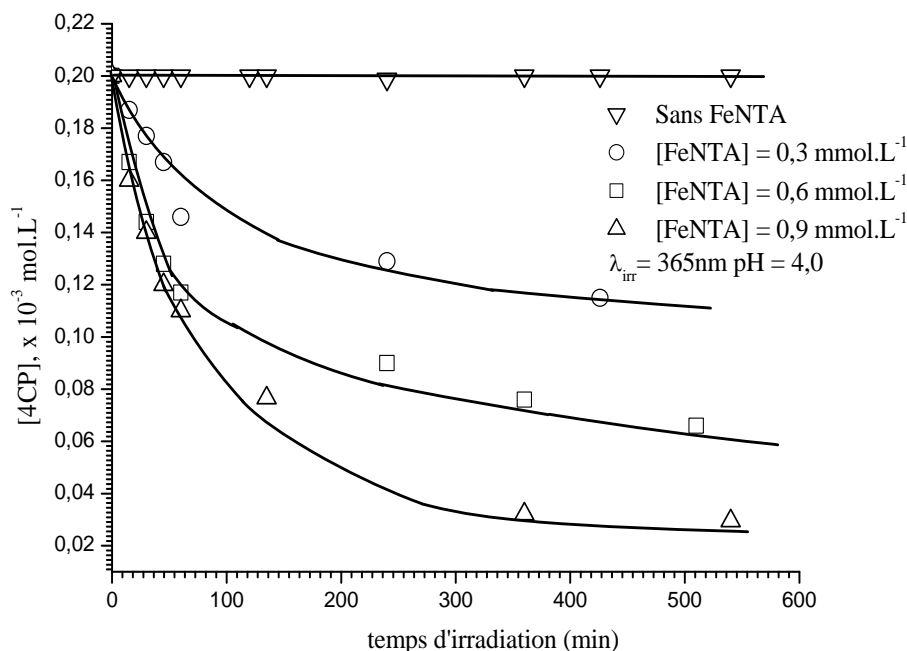


**Figure IV.17 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange aéré de FeNTA/4-CP ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ / $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ ); à pH = 6,0; sous irradiation à 365 nm (enceinte).

Nous retrouvons le même type d'évolution que celle observée lors des irradiations au monochromateur à 365 nm avec le point isobestique bien marqué à 304 nm et la formation d'une bande dans le proche UV-visible. Cependant, pour de plus longs temps d'irradiation (à partir de 5 h) la bande formée dans le proche UV visible diminue à son tour.

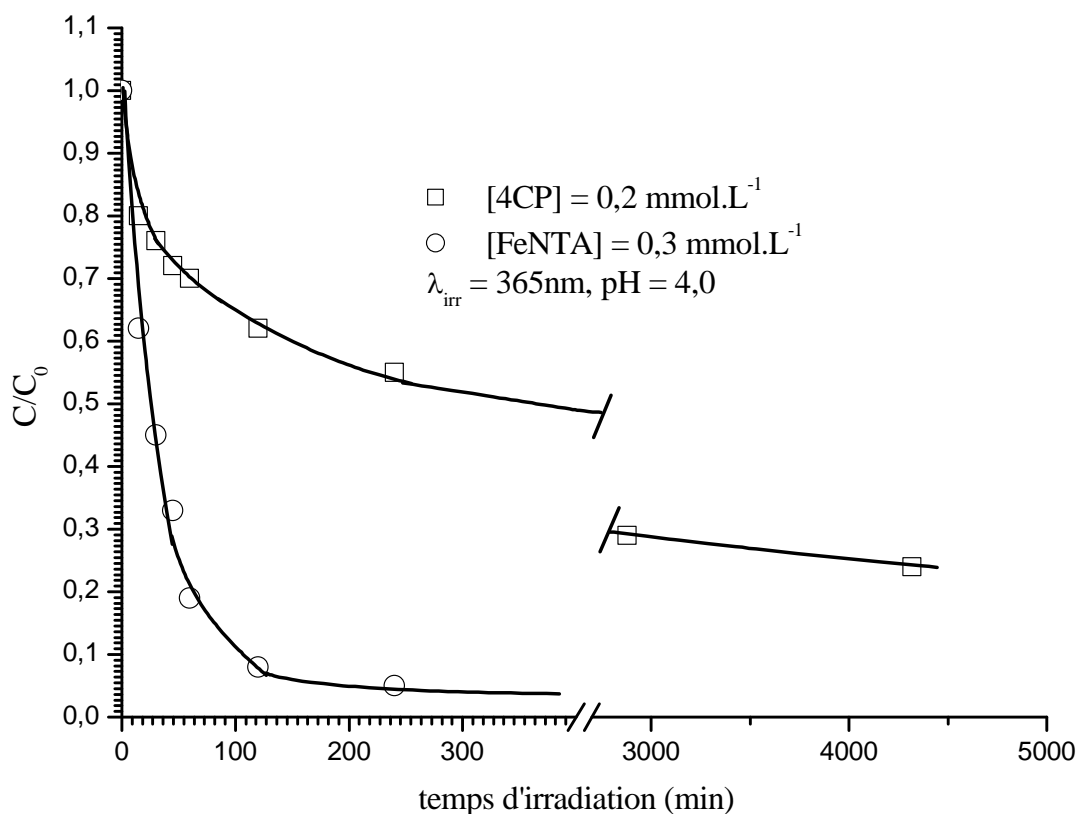
#### B-3-5-a-Influence de la concentration en FeNTA

L'effet de la concentration en FeNTA sur la vitesse de dégradation du 4-CP a été étudié pour une concentration initiale de 4-CP égale à  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et des concentrations en FeNTA comprises entre  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH = 4,0 sous irradiation à 365 nm. L'évolution de la concentration du 4-CP dans la solution en absence de FeNTA est également représentée sur la **figure IV.18**. Dans ces conditions aucune dégradation de 4-CP est observée, c'est-à-dire que la photolyse directe du 4-CP dans notre enceinte est nulle. Par contre, nous pouvons remarquer que la disparition du 4-CP est fortement influencée par la concentration en FeNTA. En effet, plus la concentration en FeNTA augmente plus la vitesse de dégradation du 4-CP augmente.



**Figure IV.18 :** Disparition du 4-CP dans la solution en fonction de la concentration initiale en FeNTA.  $[4\text{-CP}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; pH = 4,0; solution aérée.

Nous avons également réalisé des irradiations du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour des temps d'irradiation plus longs à 365 nm et à pH 4,0. Lors de l'irradiation, nous notons que la disparition de FeNTA est totale après 150 min d'irradiation, alors que dans le même temps seulement 40% de 4-CP ont disparu. Cependant, il faut noter que la disparition du 4-CP continue sans avoir de complexe FeNTA dans la solution. Pour environ 4300 min d'irradiation, 75% du 4-CP ont disparu. Ce résultat peut être expliqué par la présence de fer(III) libre en solution et l'établissement du cycle photocatalytique fer(III)/fer(II). Ce cycle photocatalytique est reconnu comme étant une source continue de radicaux  $\bullet\text{OH}$  susceptibles de dégrader les composés chimiques présents en solution (Poulain *et al.*, 2003) (figure IV.19).



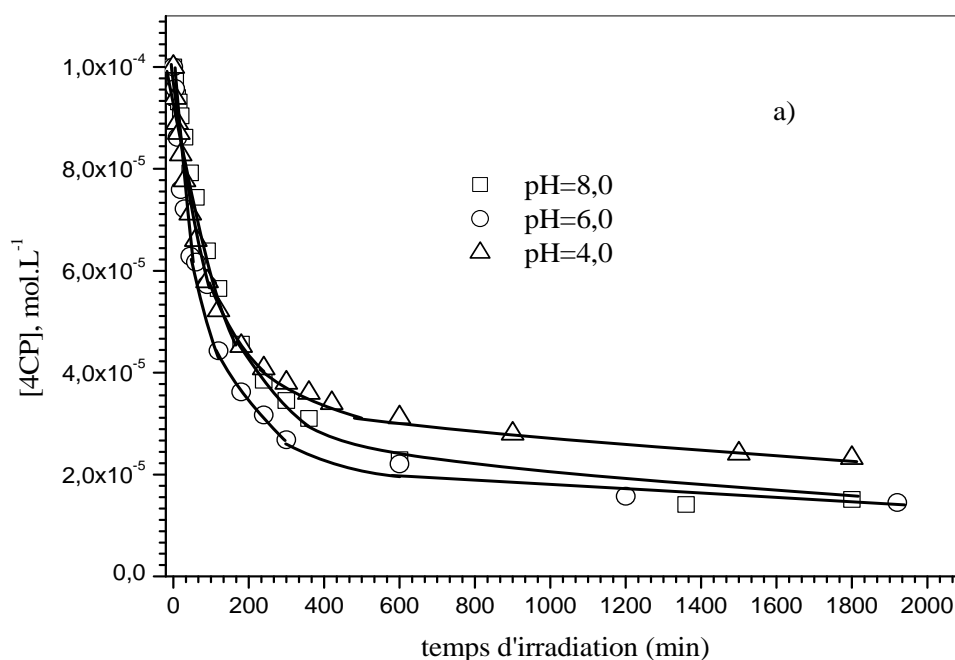
**Figure IV.19 :** Disparition du 4-CP et du complexe FeNTA en fonction du temps d'irradiation, ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{4-CP}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ; solution aérée).

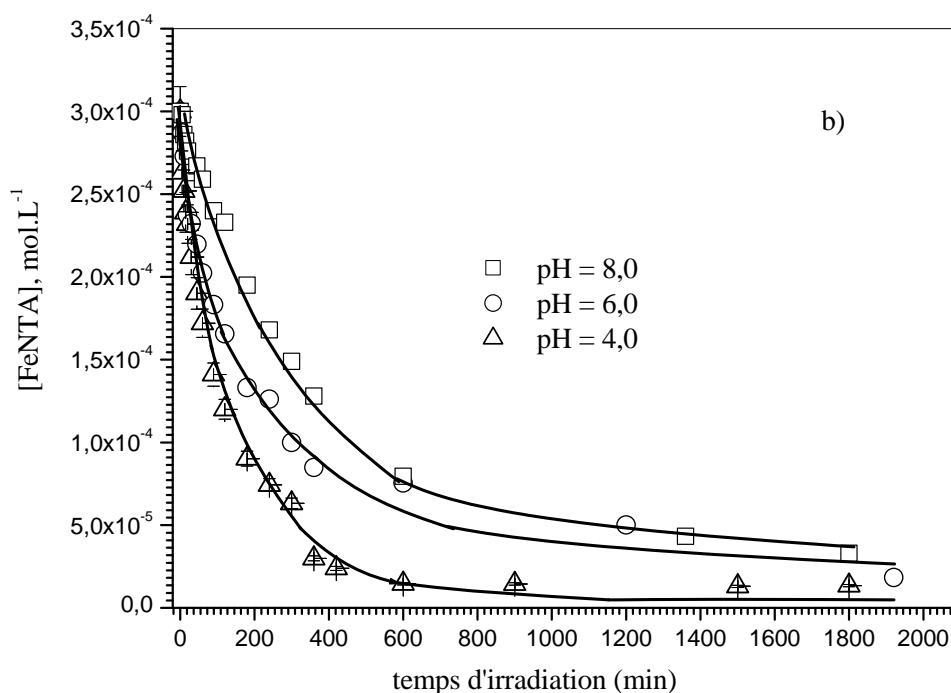
B-3-5-b- Effet du pH

Afin de bien comprendre l'interaction entre le complexe FeNTA et le 4-CP mais aussi pour contrôler la faisabilité de ce processus pour le devenir d'un polluant dans les eaux naturelles, nous avons étudié le système FeNTA /4-CP à différents pH (4,0, 6,0 et 8,0).

Pour cela, des irradiations du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à différents pH ont été réalisées à 365 nm. Les cinétiques de disparition du 4-CP et du FeNTA sont respectivement représentées dans la *figure IV.20 (a) et (b)*.

Comme, le montre la figure ci-dessous, la disparition du 4-CP n'est pas affectée de manière importante par le pH. Par contre, la vitesse de disparition de FeNTA sous irradiation en fonction du pH (4,0, 6,0 et 8,0) est plus importante lorsque le pH diminue de 8,0 à 4,0. Ceci confirme les résultats trouvés pour le rendement quantique de disparition du complexe FeNTA en fonction du pH.

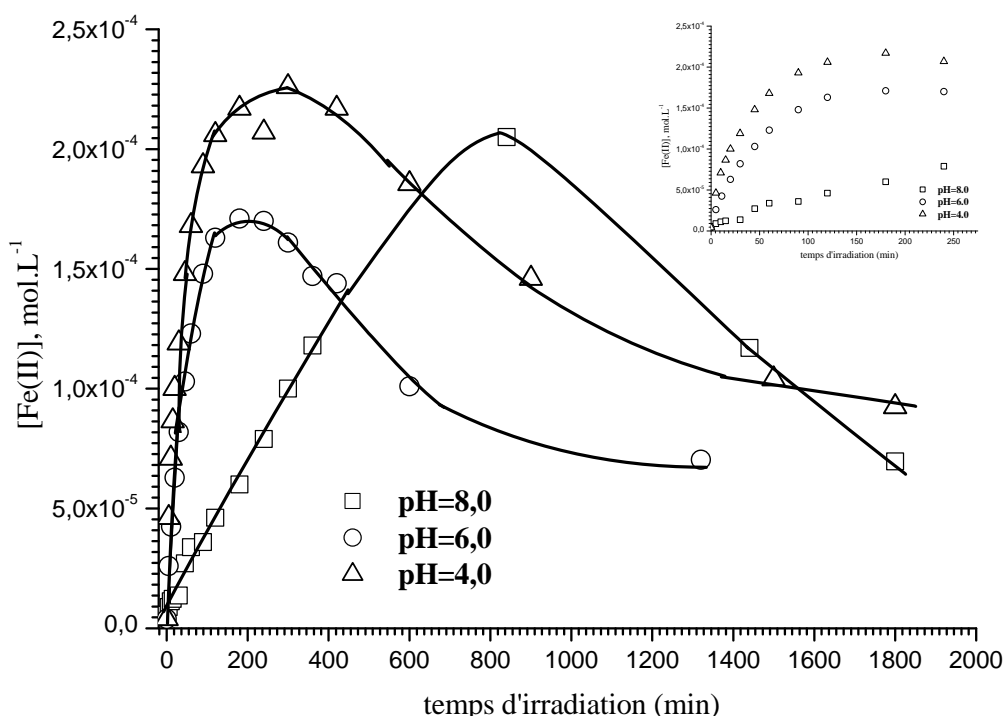




**Figure IV.20 :** Disparition (a) du 4-CP et (b) du complexe FeNTA en fonction du pH lors de l'irradiation d'une solution de  $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ , solution aérée.

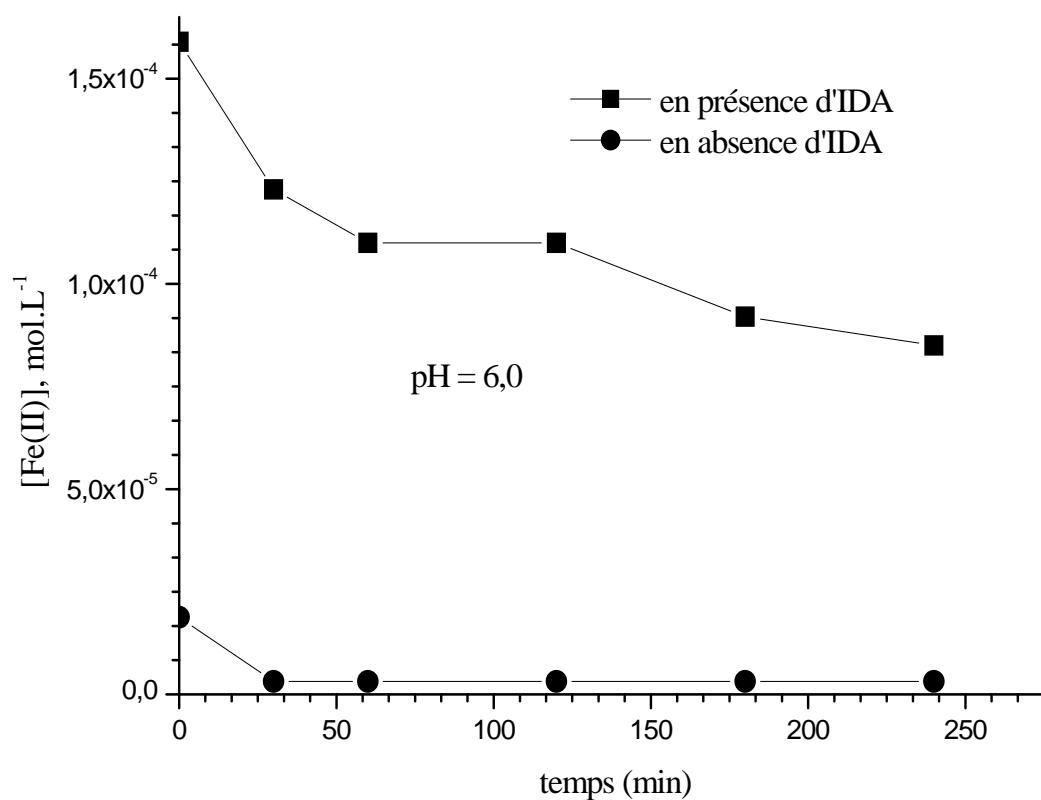
Nous avons également suivi la formation du fer(II) sous irradiation du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à différents pH. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure IV.21**. Comme nous pouvons le voir sur cette figure, la formation initiale du fer(II) augmente lorsque le pH diminue de 8,0 à 4,0. Pour les pH acides, la cinétique de formation du fer(II) atteint un pseudo plateau après une centaine de minutes d'irradiation. Ce plateau est plus élevé à pH 4,0 par rapport à pH 6,0. En effet, la concentration maximale en fer(II) est d'environ  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH = 4,0 et  $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH=6,0. Par contre, à pH égal à 8,0 la courbe de formation de fer(II) n'a pas la même allure que précédemment. La concentration du fer(II) augmente lentement et régulièrement avec l'absence du pseudo- plateau.

Pour des temps d'irradiation plus longs, nous avons noté que les trois courbes atteignent une concentration maximale en fer(II) puis les concentrations en fer(II) diminuent (**figure IV.22**). La concentration maximale en fer(II) à pH = 8,0 est égale à  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . La présence de fer(II) à ce pH n'est pas habituelle car dans ces conditions le fer(II) se réoxyde spontanément avec l'oxygène dissous dans l'eau. Cette stabilité du fer(II) peut être expliquée par la formation d'un complexe stable entre le fer(II) et l'acide iminodiacétique (IDA), photoproduit majoritaire de la dégradation de FeNTA. La constante de complexation entre fer(II) et IDA a été déterminée  $\log K = 5,54$  pour  $\text{ML}/\text{M.L}$  et  $\log K = 9,8$  pour  $\text{ML}_2/\text{M.L}^2$  à  $25^\circ\text{C}$  (**Martell et Smith, 1974**).



**Figure IV.21 :** Cinétiques de formation du fer(II) au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et du complexe FeNTA en fonction du pH. ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ , solution aérée).

Cette hypothèse pour la stabilité du fer(II) est confirmée par l'évolution d'une solution de fer(II) suivie en présence et en absence d'IDA. On voit très clairement sur **la figure IV.22** que le fer(II) est fortement stabilisé par IDA.



**Figure IV.22:** Evolution de la concentration en fer(II) en présence et en absence d'IDA.

( $[IDA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[fer(II)] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $pH = 6,0$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ).



B-3-5-c- Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Lors de l'irradiation d'une solution de FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) et de 4-CP ( $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) à 365 nm et à différents pH, nous avons mis en évidence la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au cours du processus photochimique. Cette formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est fortement favorisée en présence de superoxyde dismutase (SOD). La superoxyde est une enzyme souvent utilisée pour mettre en évidence la formation et la participation de l'ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup> dans des processus photochimiques. En effet la SOD favorise la recombinaison de l'anion superoxyde et de sa forme protonée HO<sub>2</sub><sup>•</sup> pour donner du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

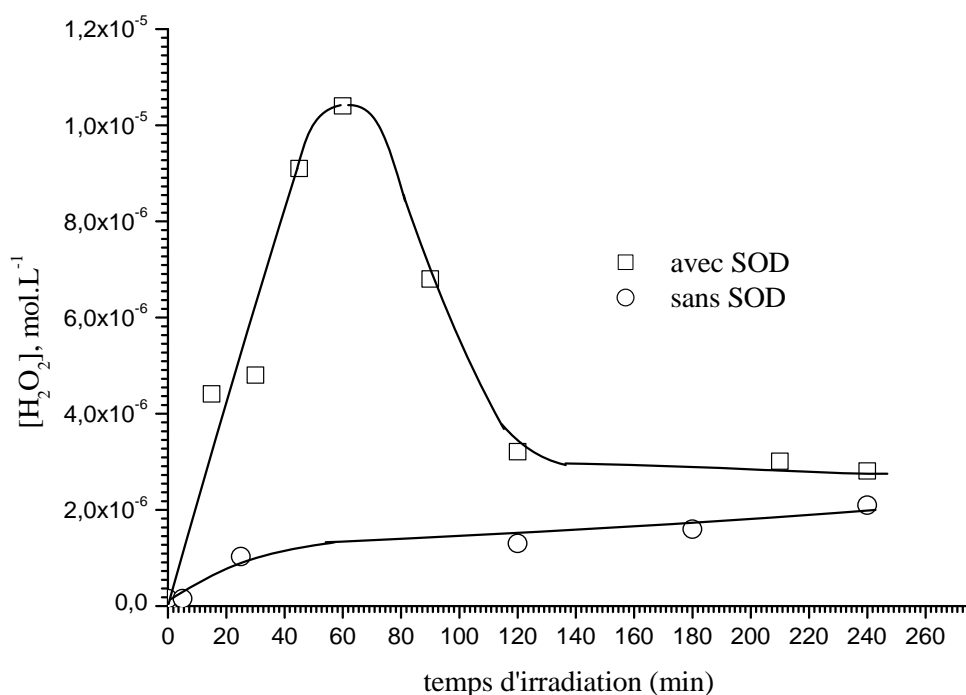


La dismutation de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> sur lui-même est un processus négligeable par rapport à la recombinaison de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> avec HO<sub>2</sub><sup>•</sup> :



avec  $k = 9,7 \times 10^7$  mol<sup>-1</sup>.L.s<sup>-1</sup> (*Bielski et al., 1985*).

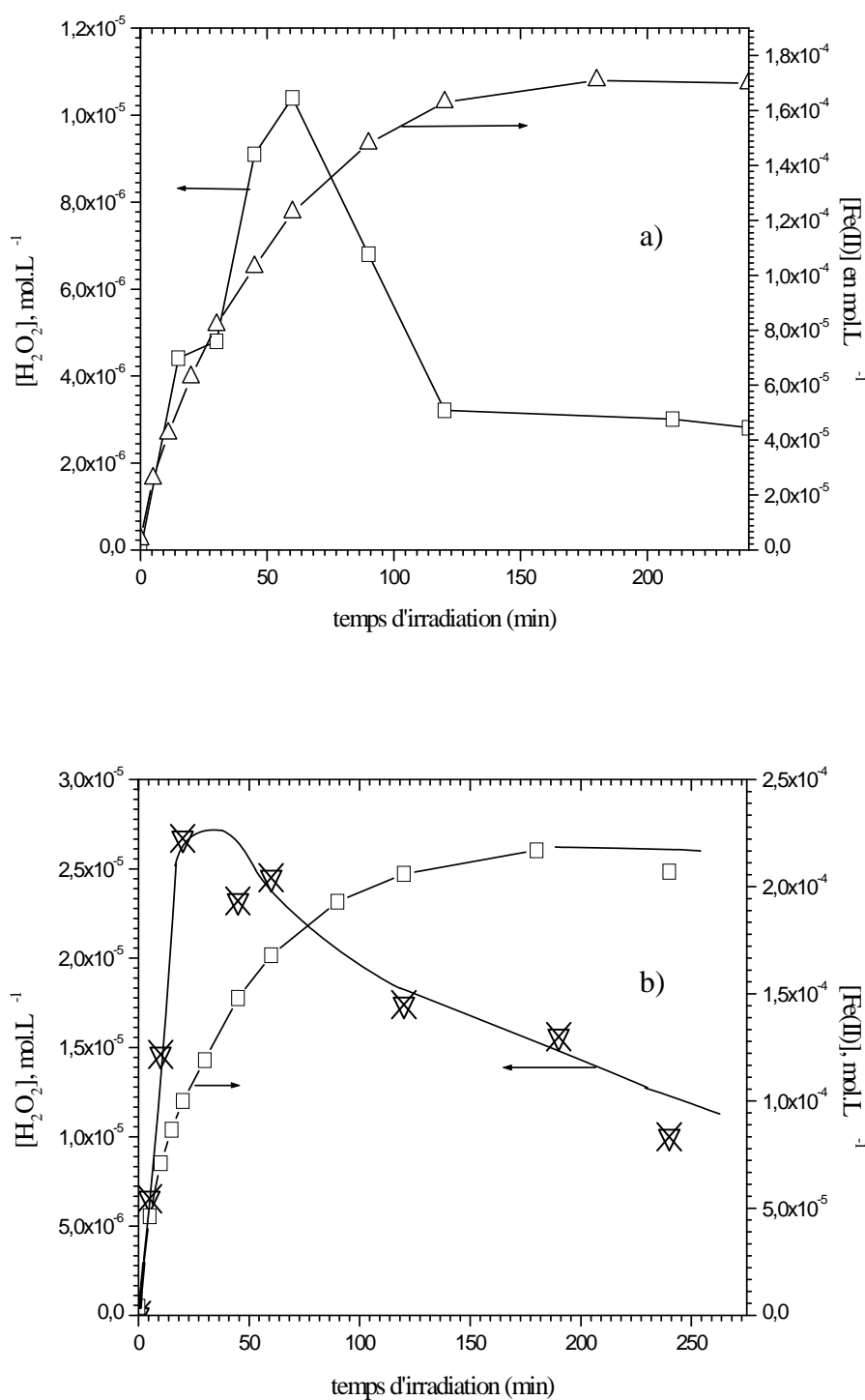
Nous avons comparé les résultats de l'irradiation d'une solution de FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) à 365 nm en présence et en absence de SOD. Nous observons que la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est fortement augmentée lorsque la SOD est présente dans la solution. Ceci nous permet de mettre en évidence plus clairement la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et par conséquent l'intervention de l'ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup> dans le processus de dégradation (*figure IV.23*).



**Figure IV.23 :** Cinétique de formation de  $H_2O_2$  au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et FeNTA en présence et en absence de la superoxyde dismutase (SOD).  $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ;  $pH = 6,0$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 nm$ .

Nous avons également suivi simultanément l'évolution de la concentration de  $H_2O_2$  et la formation de fer(II) à deux pH différents 4,0 et 6,0. Les cinétiques sont représentées sur les **figures IV.24 (a) et (b)**. Les résultats montrent que la formation du  $H_2O_2$  est très rapide dès le début de l'irradiation et qu'elle dépend du pH. La formation de  $H_2O_2$  atteint une concentration maximum de  $2,6 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$  et  $1,1 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$  à pH 4,0 et 6,0 respectivement. Pour des temps d'irradiation plus longs, la concentration de  $H_2O_2$  diminue. La concentration en fer(II) augmente avec le temps d'irradiation jusqu'à un plateau égal à  $2,2 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$  et  $1,7 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$  à pH 4,0 et 6,0 respectivement. La présence simultanée de  $H_2O_2$  et de fer(II) laisse supposer que la réaction du Fenton intervient dans le processus de dégradation du 4-CP.



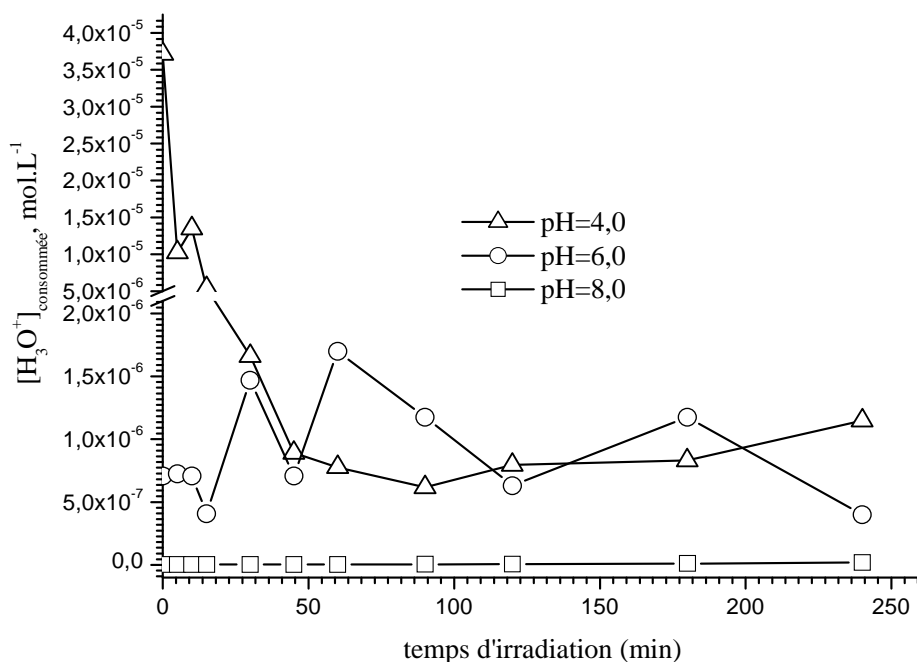


**Figure IV.24 :** Cinétiques de formation de  $H_2O_2$  et de fer(II) au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et de FeNTA en présence de la superoxyde dismutase (SOD). ( $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ; (a) pH = 6,0 et (b) pH = 4,0 ;  $\lambda_{excitation} = 365 nm$ ).

Les concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de fer(II) observées sont plus fortes à  $\text{pH} = 4,0$  par rapport à  $\text{pH} = 6,0$ . Ceci est bien corrélé avec les résultats des rendements quantiques trouvés précédemment pour la formation du fer(II) ou la disparition du FeNTA.

#### B-3-5-d-Suivi de la concentration en $\text{H}_3\text{O}^+$ au cours de l'irradiation

Dans cette partie, nous avons suivi la concentration de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  lors de l'irradiation d'une solution de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 365 nm en fonction du pH. Comme nous l'observons sur la **figure IV.25**, la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue fortement à  $\text{pH} = 4,0$  puis se stabilise pour des temps d'irradiation plus avancés. Par contre, la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à  $\text{pH} = 6,0$  et  $8,0$  est restée grossièrement stable. A  $\text{pH}$  égal 4,0, nous remarquons une consommation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  faisant augmenter le  $\text{pH}$  jusqu'à environ 6,0.



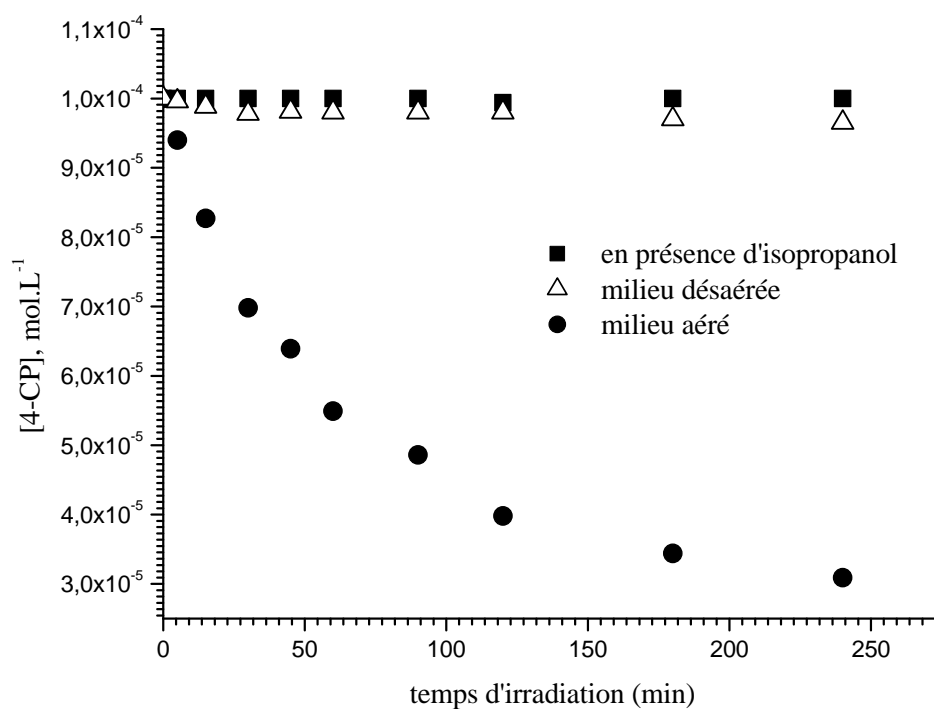
**Figure IV.25 :** Variation de la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  au cours de l'irradiation d'une solution de 4-CP et de FeNTA à différents pH.  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; milieu aéré.

*B-3-5-e- Effet d'oxygène et d'isopropanol*

La **figure IV.26** présente l'évolution de la concentration du 4-CP dans le mélange FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous irradiation à 365 nm en présence et en absence d'oxygène à pH = 4,0. La même expérience a ensuite été réalisée en présence d'isopropanol. L'isopropanol est utilisé comme un capteur de radicaux et plus particulièrement du radical hydroxyle.

En absence d'oxygène, on observe une inhibition quasi-totale de la disparition du 4-CP (**figure IV.26**). Ceci montre l'implication de l'oxygène dans le processus de dégradation du 4-CP en présence de FeNTA.

D'autre part, une inhibition totale a également été observée lorsque l'on ajoute de l'isopropanol (1 % en volume). Ce résultat prouve que les radicaux hydroxyle jouent un rôle primordial dans la disparition du 4-CP.

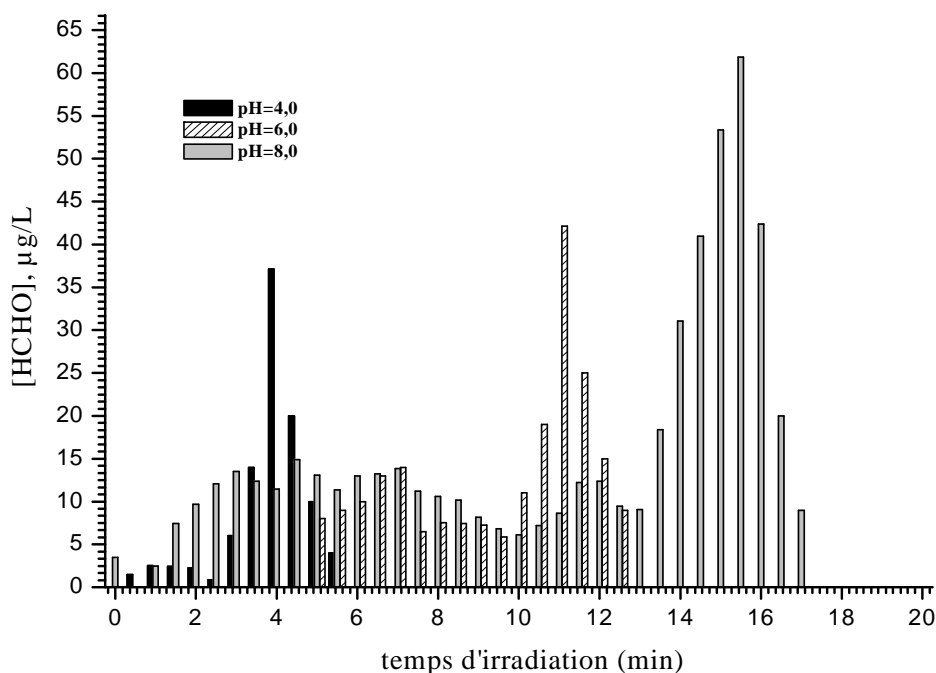


**Figure IV.26** : Disparition du 4-CP sous irradiation dans le mélange  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ) en présence et en absence d'oxygène, et en présence d'isopropanol, pH = 4,0.

*B-3-5-f - Dosage du formaldéhyde*

Pour essayer de comprendre plus en détail le processus de phototransformation du mélange FeNTA/4-CP sous irradiation, nous avons mesuré le formaldéhyde présent dans la solution. Les résultats d'analyses du formaldéhyde dans la solution sous irradiation en fonction du pH sont présentés **figure IV.27**. La formation de HCHO est détectée pour des temps très courts donc cela concerne principalement voir uniquement le FeNTA. De plus, la formation de HCHO à partir de 4-CP, si elle se produit, est très loin d'être un phénomène primaire.

Quel que soit le pH de la solution de départ nous avons mis en évidence la formation de formaldéhyde. Cette formation de formaldéhyde est très rapide et passe par un maximum qui semble plus important quand le pH augmente ( $37 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $42 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $62 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour des pH de 4,0, 6,0 et 8,0 respectivement). Cependant, il faut noter que la concentration maximale de formaldéhyde détectée est faible, comprise entre  $1$  et  $2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure IV.27** : Evolution de la concentration en formaldéhyde sous irradiation dans le mélange  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ) en présence d'oxygène.

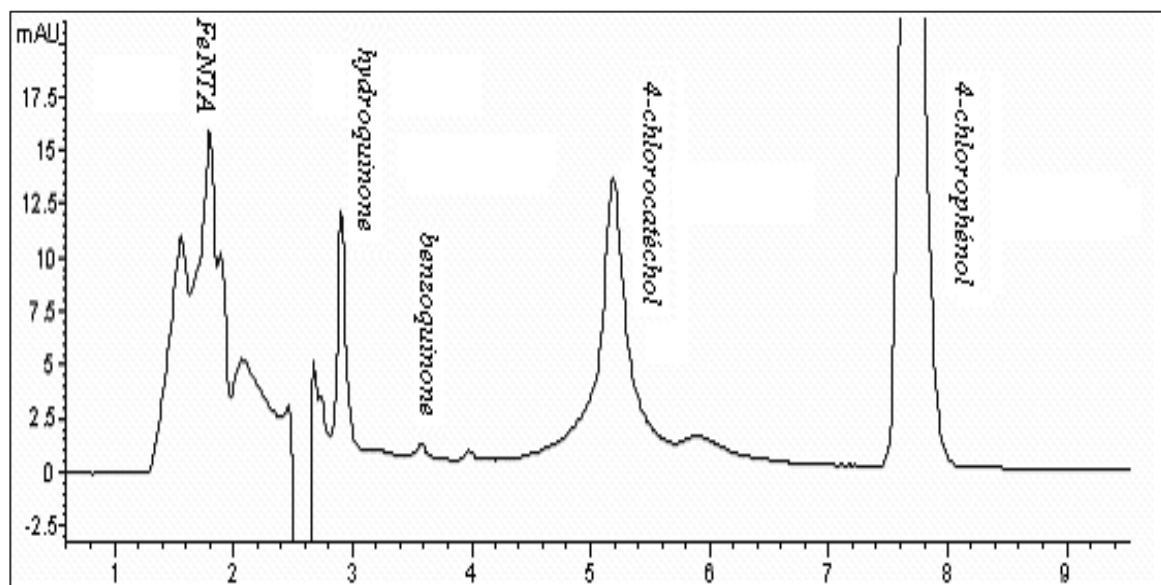
### B-3-6-Identification des photoproduits et mécanisme de dégradation

#### B-3-6-a-Identification des photoproduits

Le chromatogramme CLHP obtenu après 45 minutes d'irradiation à 365 nm d'un mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu aéré est représenté sur la **figure IV.28**. Trois photoproduits principaux ont été identifiés par comparaison avec les échantillons authentiques disponibles commercialement :

- hydroquinone ( $t_{\text{rét}} = 2,9$  minutes)
- benzoquinone ( $t_{\text{rét}} = 3,5$  minutes)
- 4-chlorocatéchol ( $t_{\text{rét}} = 5,2$  minutes)

En milieu aéré, nous avons observé les mêmes photoproduits quel que soit le pH de départ de la solution 4,0, 6,0 ou 8,0.



**Figure IV.28** : Chromatogramme CLHP d'un mélange de FeNTA/4-CP irradié 45 minutes à 365 nm en présence d'oxygène.  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Condition d'élution : éluant, 40 % eau-60 % MeOH, flux =  $1 \text{ mL.min}^{-1}$ .

Les rendements chimiques de formation de ces photoproduits ont été évalués en milieu aéré par rapport à la disparition du 4-CP pour des solutions irradiées 45 minutes. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Nom du photoproduit	Rendement chimique par rapport au 4-CP disparu		
	pH = 4,0	pH = 6,0	pH = 8,0
4-chlorocathécol	24%	24%	27%
Hydroquinone	5%	5%	4%
Benzoquinone	1%	1%	1%

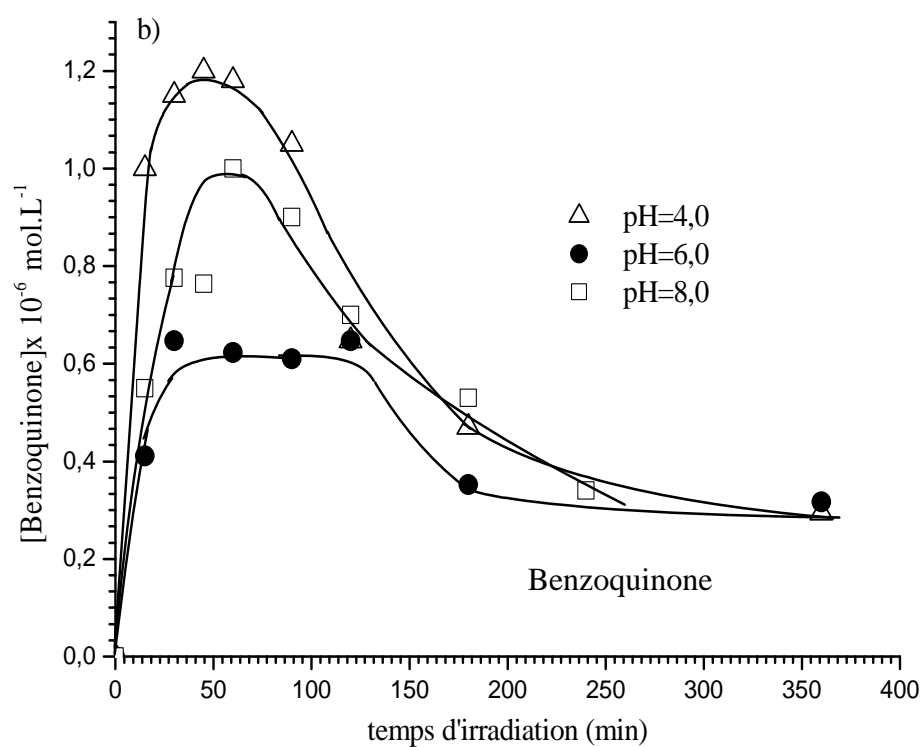
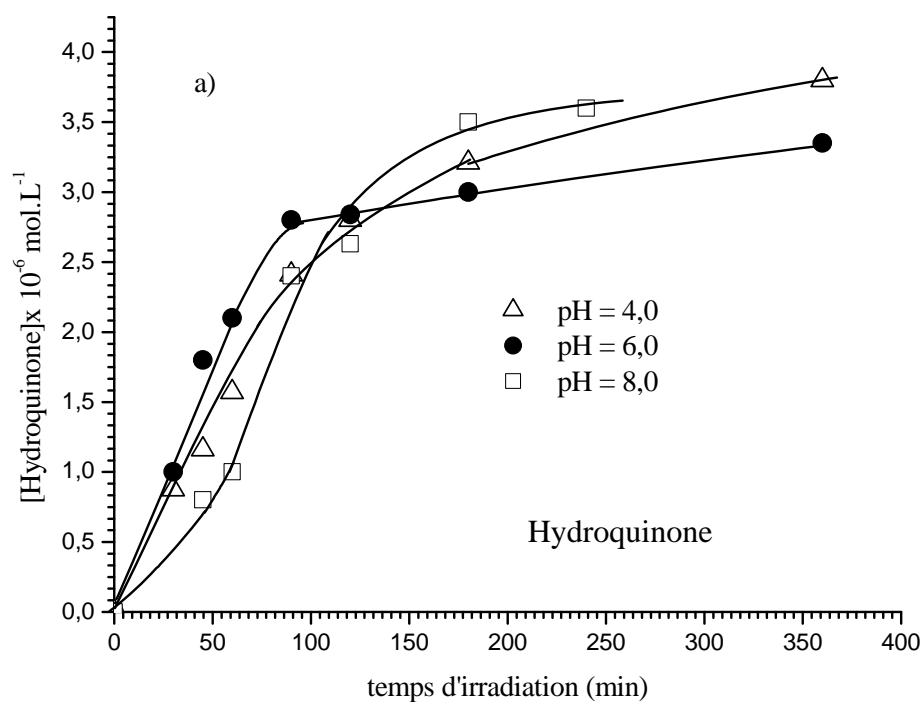
**Tableau IV.8 :** Rendements chimiques de formation des photoproduits ( $t_{irr} = 45$  minutes).

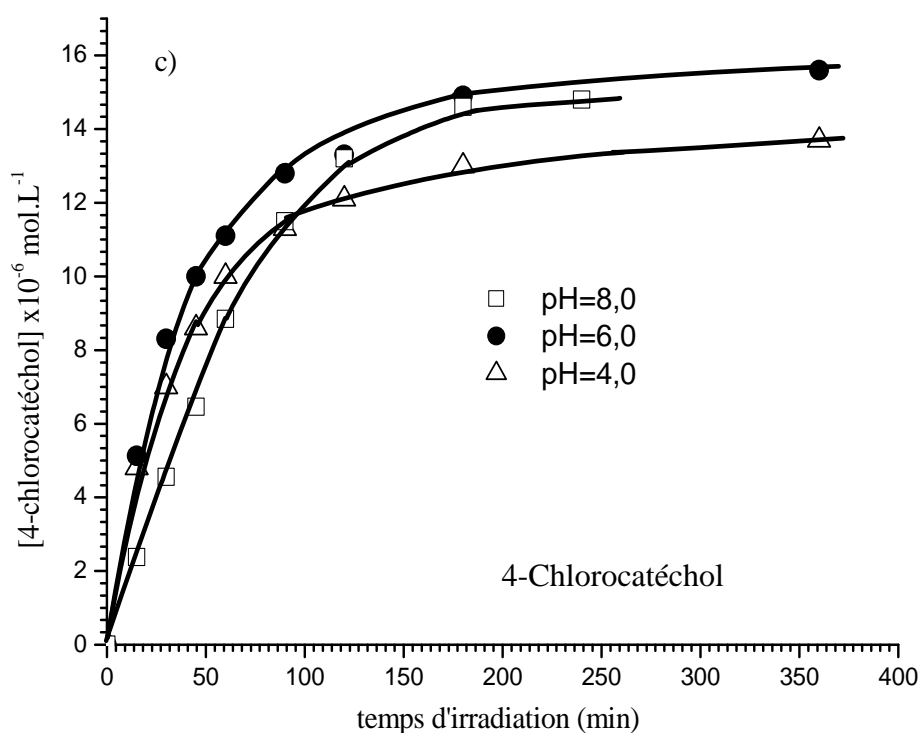
Ces trois photoproduits apparaissent dès le début de l'irradiation. Comme nous pouvons le voir dans le **tableau IV.8**, le bilan chimique est faible compris entre 30 à 32 %. L'ouverture du cycle aromatique et la formation rapide de molécules aliphatiques peut être une explication pour ce faible bilan chimique obtenu. De plus, il faut noter que quel que soit le pH, les rendements chimiques des photoproduits sont similaires.

Par ailleurs, nous avons également suivi les cinétiques de formations de ces trois photoproduits principaux au cours du temps d'irradiation du mélange FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) en milieu aéré et aux trois pH étudiés. Les résultats sont représentés sur la **figure IV.29**.

Nous notons aucun effet significatif du pH de la solution de départ sur les cinétiques, ce qui confirme les résultats obtenus sur les rendements chimiques. Nous observons des cinétiques similaires pour la formation de l'hydroquinone et du 4-chlorocatéchol avec une augmentation rapide dès le début de l'irradiation pour ensuite atteindre une valeur stable en concentration. Il faut également signaler que pour des temps d'irradiation plus longs (250 heures), nous avons observé une disparition complète de ces deux photoproduits.







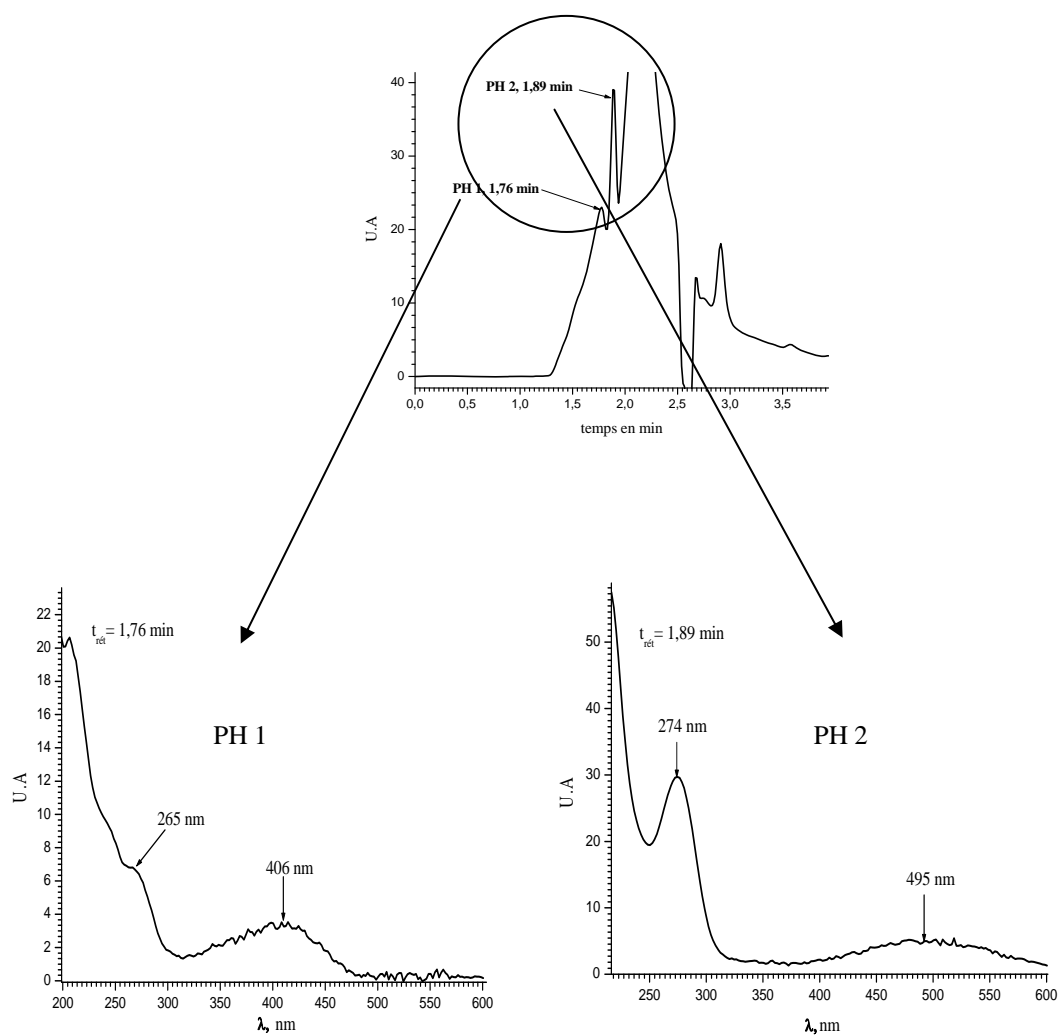
**Figure IV.29 :** Cinétique de formation des photoproduits (a) Hydroquinone, (b) Benzoquinone et (c) 4-chlorocatéchol ( $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ , en milieu aéré).

La cinétique de formation de la benzoquinone n'a pas la même allure que les deux autres, passage par un maximum après 1 heure d'irradiation. De plus, la quantité de benzoquinone est beaucoup plus faible que celles des deux autres photoproduits et est légèrement dépendante du pH. La concentration maximale formée pour la benzoquinone étant égale à  $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  pour les pH de 4,0, 6,0 et 8,0 respectivement. La benzoquinone disparaît également totalement pour des temps d'irradiation plus longs (250 heures).

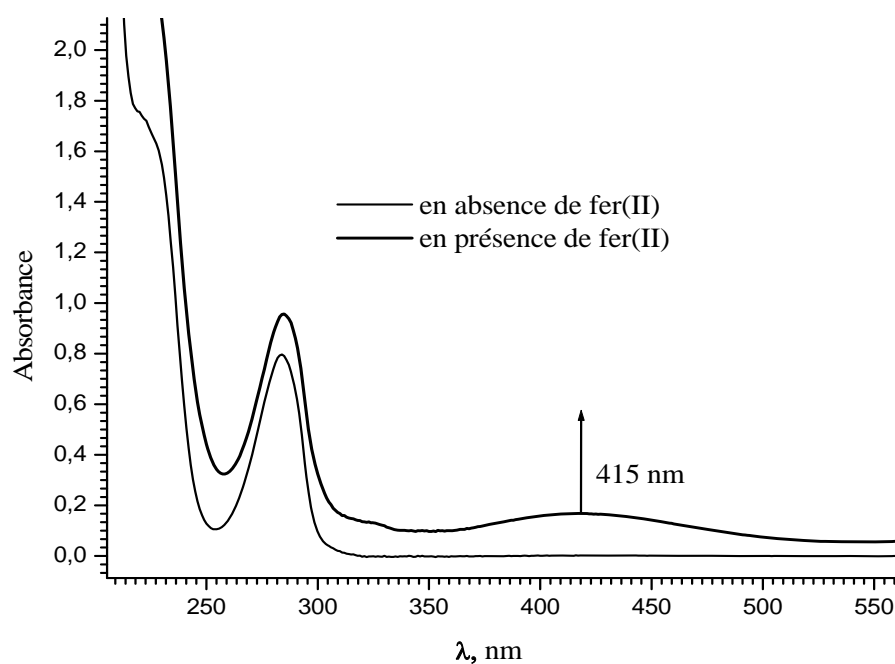
Il faut également souligner l'apparition d'une coloration bleue au cours de l'irradiation. Cette coloration peut être attribuée à des photoproduits très polaires qui sortent très proche du pic d'injection et du complexe FeNTA (PH 1 à 1,76 min et PH 2 à 1,89 min) (*figure IV.30*). Ils ont été impossibles à séparer de manière plus claire.

Les spectres d'absorption UV-visible de ces deux photoproduits sont représentés sur la *figure IV.30*. Le produit PH 1 présente une bande à 406 nm avec un épaulement à 265 nm. Et le produit PH 2 présente deux bandes dont les maximums se situent vers 274 et 495 nm.

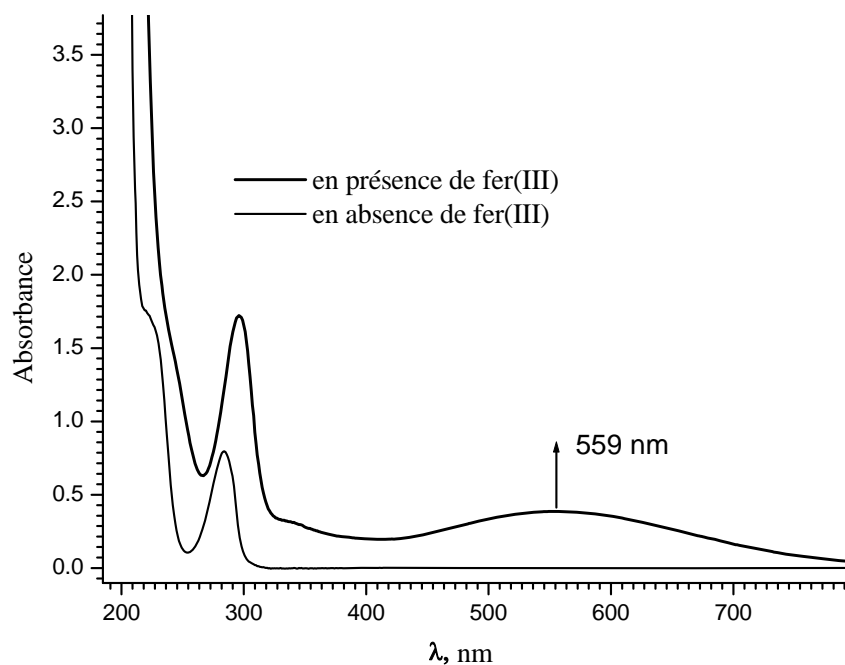
Ces deux photoproduits PH 1 et PH 2 très difficiles à séparer par chromatographie liquide n'ont pas pu être identifiés de manière certaine. Cependant la présence de bande d'absorption au-delà de 400 nm suggère la formation de complexes de fer avec des photoproduits de dégradation du 4-CP. De plus dans une étude précédente réalisée au laboratoire (*Brand, 1998*), la formation de complexe de fer avec des catéchols avait été mise en évidence. Cette hypothèse a été confirmée en réalisant les spectres d'absorption UV-visible du 4-chlorocatéchol en solution aqueuse en absence et en présence de fer(III) ou de fer (II) (*figure IV.31 (a) et (b)*). En effet, une bande d'absorption située au-delà de 400 nm apparaît très clairement en présence de fer (415 nm avec le fer(II) et 559 nm avec le fer(III)).



**Figure IV.30 :** Spectres d'absorption UV-visible des deux photoproduits polaires PH 1 et PH 2 formés sous irradiation du mélange FeNTA/4-CP.



**Figure IV.31-a) :** Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de 4-chlorocatéchol ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en absence et en présence de fer(II) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )



**Figure IV.31-b) :** Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de 4-chlorocatéchol ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en absence et en présence de fer(III) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

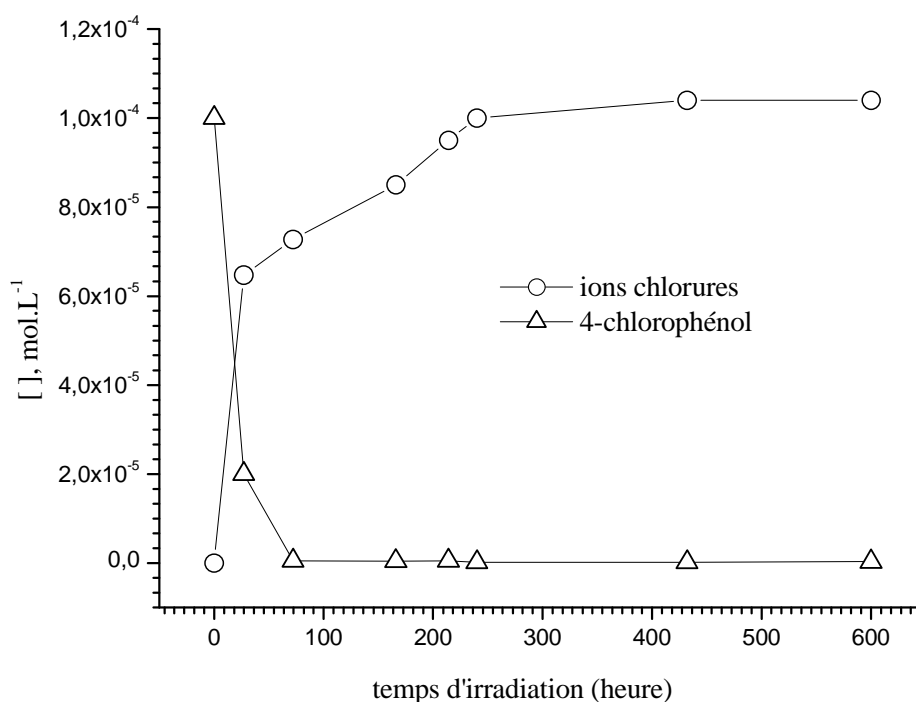
L'analyse par CLHP des mélanges entre le fer(III) ou le fer(II) et le 4-chlorocatéchol confirme la présence de deux pics, l'un correspondant au 4-Chlorocatéchol de départ et l'autre correspondant au complexe entre le 4-chlorocatéchol et le fer(III) ou le fer(II). Les temps de rétentions de ces complexes sont très proches avec les temps de rétention trouvés pour PH 1 et PH 2. Nous avons trouvé 1,74 min et 1,9 min pour fer(II)/4-chlorocatéchol et fer(III)/4-chlorocatéchol respectivement.

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible et par CLHP des mélanges 4-chlorocatéchol et fer(III) ou fer(II) conforte l'hypothèse de la présence de complexes de fer dans notre mélange irradié. Cependant, ces deux photoproduits très polaires n'ont pas pu être quantifiés de manière précise. Cette constatation peut aussi expliquer en partie les faibles valeurs des rendements chimiques obtenues en considérant uniquement les trois photoproduits identifiés de manière certaine (hydroquinone, benzoquinone et 4-chlorocatéchol).

#### B-3-6-b -Formation des ions chlorures $Cl^-$

Deux des trois photoproduits principaux n'étant pas des produits chlorés, nous avons cherché à mettre en évidence la présence d'ions chlorures dans les mélanges irradiés. Cette analyse a été effectuée par chromatographie ionique.

Sur la **figure IV.32**, sont représentées la cinétique de disparition du 4-CP ainsi que la cinétique de formation des ions chlorures lors de l'irradiation à 365 nm du mélange de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et (4-CP  $1 \times 10^{-4}$ )  $\text{mol.L}^{-1}$ , pH = 4,0. Dès le début de l'irradiation, nous notons une formation rapide et importante d'ions chlorures, ce qui est en accord avec la formation des photoproduits non chlorés. Pour des temps plus longs d'irradiation, la disparition du 4-CP est totale ( $\approx 100$  heures), alors que la formation des ions chlorures atteint un palier où la concentration est égale  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pour 250 heures. Cette concentration correspond à la concentration initiale des ions chlorures présents dans le 4-CP de départ. En terme de toxicité, ce résultat est important car il montre la disparition complète des composés organiques chlorés.



**Figure IV.32 :** Disparition du 4-CP et formation des ions chlorures  $\text{Cl}^-$  lors de l'irradiation à 365 nm d'un mélange ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,0$ ).

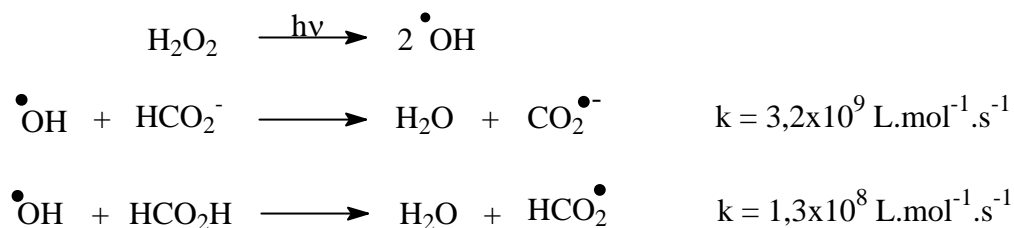
#### B-3-6-c- Mécanisme réactionnel et discussion

Des études précédentes réalisées sur la photodégradation de FeNTA ont permis d'établir que les photoproduits sont le fer(II), le formaldéhyde, l'acide iminodiacétique et le  $\text{CO}_2$  (Svenson *et al.*, 1989 ; Stolzberg et Hume, 1975, Andrianirinaharivelo, 1992). De plus, un effet important du pH et de la longueur d'onde d'irradiation sur la photoréactivité du complexe FeNTA a également été mis en évidence. Cependant ces résultats ne rendent pas compte de manière précise de la photoréactivité du complexe en terme de radicaux formés ainsi que du rôle que peuvent avoir ces radicaux et des processus mis en jeu en présence d'un composé organique comme le 4-CP. D'après les résultats de RPE, il apparaît très clairement que la longueur d'onde joue un rôle majeur dans la photoréactivité du complexe FeNTA.

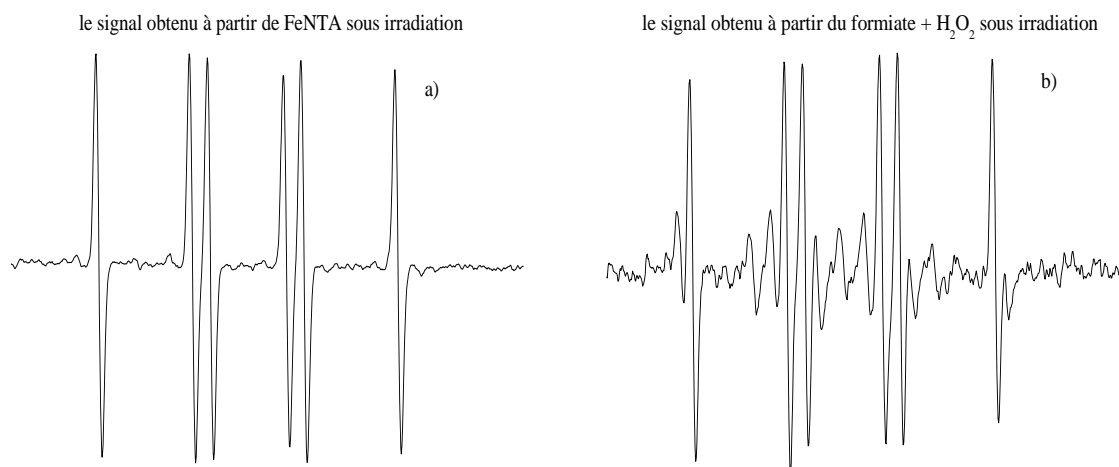
A grande longueur d'onde et d'après la littérature, le signal observé pourrait être attribué à l'adduit du radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  sur le DMPO :  $^-\text{CO}_2\text{-DMPO}^\bullet$  (Perissinotti *et al.*, 2001). Le radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  absorbe en UV avec un  $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$  et un coefficient d'absorption molaire

relativement élevé  $\varepsilon = 3000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (Rosso *et al.*, 2001). De plus, la formation du radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  ne dépend pas du pH entre 3 et 13 (Neta *et al.*, 1969). Le pKa  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  et son acide conjugué  $\text{HCO}_2^{\bullet}$  est égal à 1,4 (Rosso *et al.*, 2001).

Pour confirmer cette attribution, nous avons formé ce radical en irradiant à  $\lambda \geq 300 \text{ nm}$  un mélange de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  et de formiate  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  à pH = 5,3:



Sur la **figure IV.33** nous avons présenté les deux signaux de RPE obtenus à partir du mélange de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  et de formiate  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  à pH=5,3 irradié à  $\geq 300 \text{ nm}$  et d'une solution de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  irradiée à  $\lambda \geq 345 \text{ nm}$ . Ces signaux de RPE montrent que le radical formé à partir du FeNTA a une structure similaire au radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ . Cependant, il faut noter que la formation de ce radical à partir de NTA ne peut être raisonnablement envisagée.



**Figure IV.33 :** Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation, a) FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de DMPO à pH = 4,0 ou 6,0 à  $\lambda \geq 345 \text{ nm}$  ; b) formiate  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$   $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  à pH = 5,3 sous irradiation à  $\geq 300 \text{ nm}$ .



En effet, le transfert de charge entre le fer(III) et un groupement  $\text{--COO}^-$  de l'acide nitrilotriacétique conduisant à la formation d'un radical carboxyle  $\text{R-CO}_2^\bullet$  est admis depuis longtemps comme étant la première étape à grandes longueurs d'onde (*Balzani et Carassiti, 1970, Andrianirinarivelo et al., 1993*). Le signal observé analogue à  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  peut donc être attribué au radical  $\text{R-CO}_2^\bullet$  ainsi formé, le DMPO ( $8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) serait capable de le piéger avant la décarboxylation. La plus faible intensité du signal de l'adduit  $\text{DMPO-RCO}_2^\bullet$  obtenue en présence d'oxygène peut être due à la plus grande réactivité du radical  $\text{R-CH}_2^\bullet$  vis-à-vis de l'oxygène et donc à une décarboxylation plus rapide favorisée par la formation d'un radical  $\text{R-CH}_2\text{-O}_2^\bullet$ . D'après les résultats obtenus et les données de la littérature la formation d'un adduit radicalaire  $\text{DMPO-RCO}_2^\bullet$  paraît très probable.

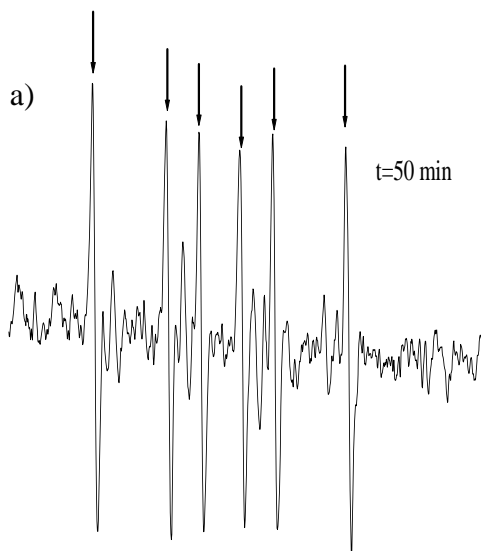
A courtes longueurs d'onde, une des hypothèses faite pour l'attribution de ce signal était la formation d'un radical carbonate  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Pour confirmer cette hypothèse, nous avons formé ce radical à partir du complexe de cobalt  $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3)^+\text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O}]$  sous irradiation à 300 nm (*Neta et al., 1988*).



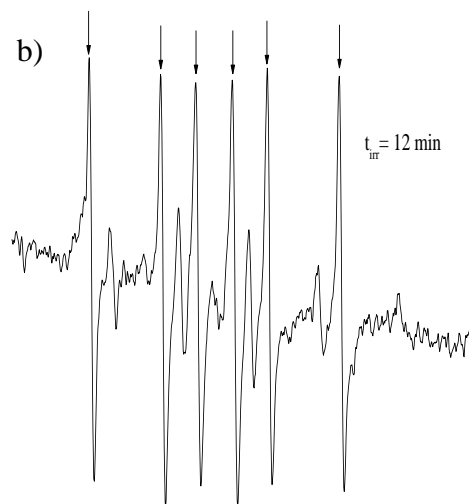
*Weeks et Rabani (1966)* ont montré que le spectre d'absorption du radical  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  a un maximum d'absorption à 600 nm avec un coefficient d'absorption molaire égal à  $1860 \pm 160 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre d'absorption est identique pour des pH compris entre 8,0 et 13,0 (*Behar et al., 1970*). Le pKa du couple acide-base de  $\text{HCO}_3^\bullet/\text{CO}_3^{\bullet-}$  est inférieur à 0 (*Czapski et al., 1999*). Sous irradiation de ce complexe de cobalt, nous avons noté l'apparition d'un signal identique avec les mêmes constantes de couplage que celles mesurées pour FeNTA. Nous pouvons donc attribuer notre signal à l'adduit entre  $\text{HCO}_3^\bullet/\text{CO}_3^{\bullet-}$  et le DMPO (*figure IV.34*).

En plus du signal correspondant à l'adduit du radical  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  sur le DMPO on observe un signal à 4 pics qui est certainement dû à la non stabilité du DMPO sous irradiation à courtes longueurs d'onde.

Le signal obtenu à partir de FeNTA sous irradiation



Le signal obtenu à partir du complexe de cobalt sous irradiation

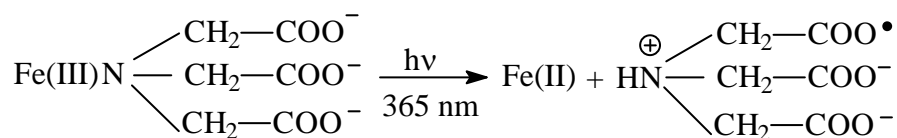


**Figure IV.34 :** Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation d'une solution (a) de FeNTA et (b) de  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+\text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O})$ ,  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,0$ , et en présence de DMPO ( $8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et à  $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ .

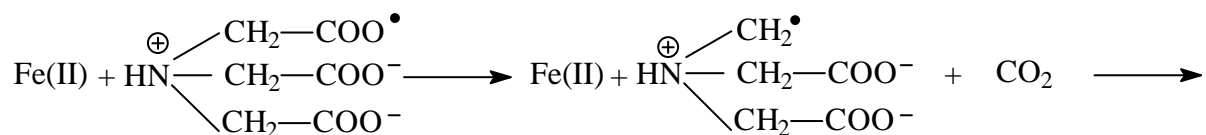
Après avoir analysé tous les résultats précédemment exposés, nous proposons deux mécanismes réactionnels l'un à courtes longueurs d'onde ( $\geq 300 \text{ nm}$ ) et l'autre à plus grandes longueurs d'onde ( $\geq 345 \text{ nm}$ ).

- A grandes longueurs d'onde :

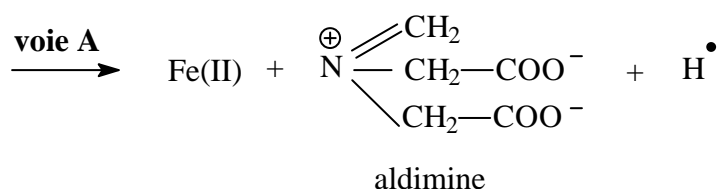
A  $\lambda \geq 345 \text{ nm}$ , en présence ou en absence d'oxygène, le mécanisme proposé implique un processus de photooxydoréduction entre le fer(III) et un groupement carboxylate qui conduit ensuite à la formation du radical  $\text{RCO}_2^\bullet$  et du fer(II).



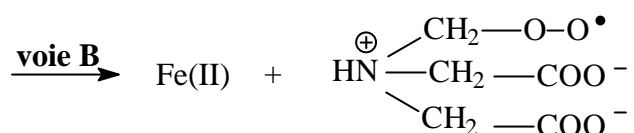
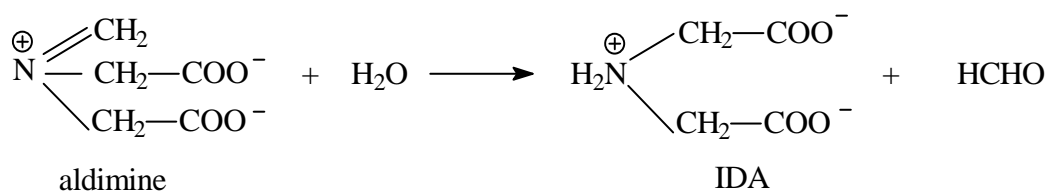
Le radical carboxylate subit ensuite une décarboxylation rapide pour donner la formation du radical  $\text{RCH}_2^\bullet$ .



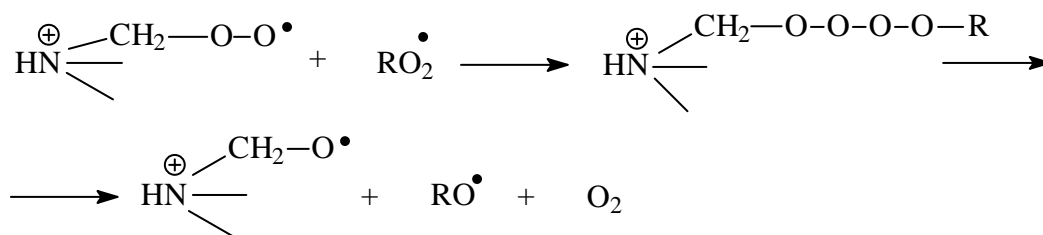
Ce radical  $\text{RCH}_2^\bullet$  instable se transforme en aldimine après une perte de  $\text{H}^\bullet$  (voie A) ou réagit avec l'oxygène pour donner un radical peroxy (voie B).



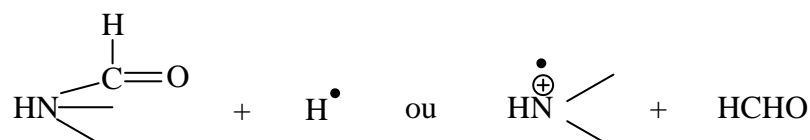
L'aldimine réagit dans une réaction concertée avec une molécule d'eau pour former l'acide iminodiacétique IDA et le formaldéhyde  $\text{HCHO}$  (*Mailhot et al, 1995b*).



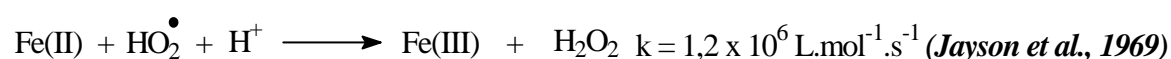
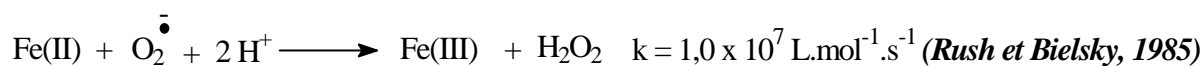
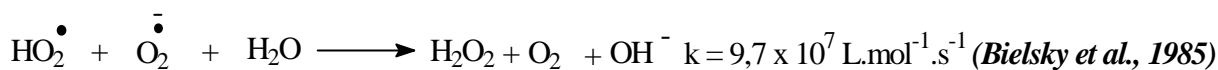
Deux radicaux de peroxy peuvent ensuite réagir entre eux pour donner un tétraoxyde instable qui se transforme en deux radicaux alkoxy et du dioxygène.



Le radical alkoxy subit ensuite des  $\beta$  fragmentations :



Le radical  $\text{H}^{\bullet}$  formé au cours de ce processus va ensuite réagir rapidement avec l'oxygène présent en solution pour donner le radical  $\text{HO}_2^{\bullet}$  ( $k = 2,1 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) (*Gordon et al., 1964*), où  $\text{HO}_2^{\bullet}$  est en équilibre acide/base avec  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $\text{pK}_a = 4,8$ ). Le produit de dismutation du couple  $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$  ou de réactivité avec le fer(II) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est selon les réactions suivantes :



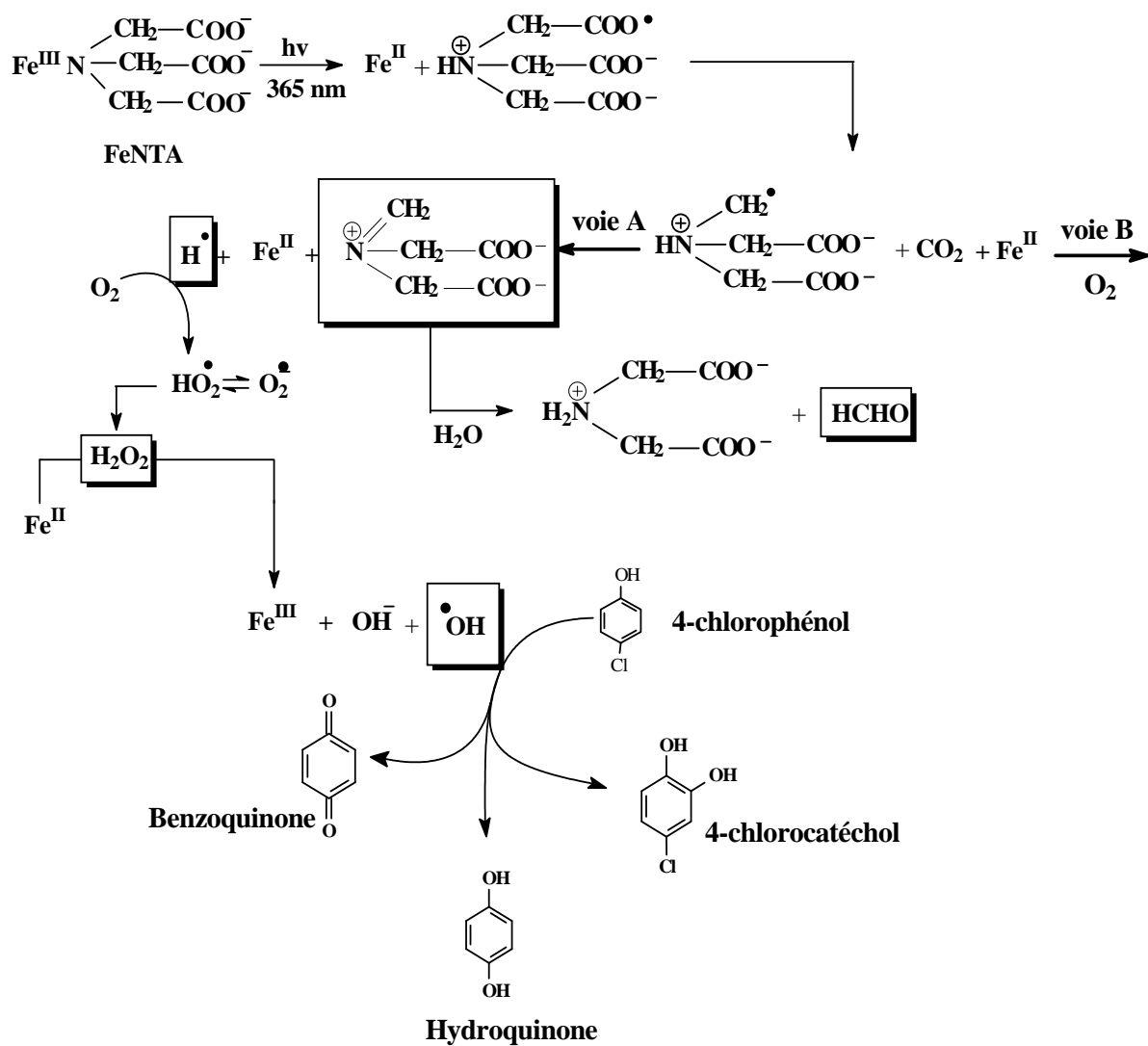
Le peroxyde d'hydrogène formé à partir de  $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$  peut réagir avec le fer(II) donnant lieu à la réaction du Fenton conduisant à la formation de fer(III) et du radical  $^{\bullet}\text{OH}$ .

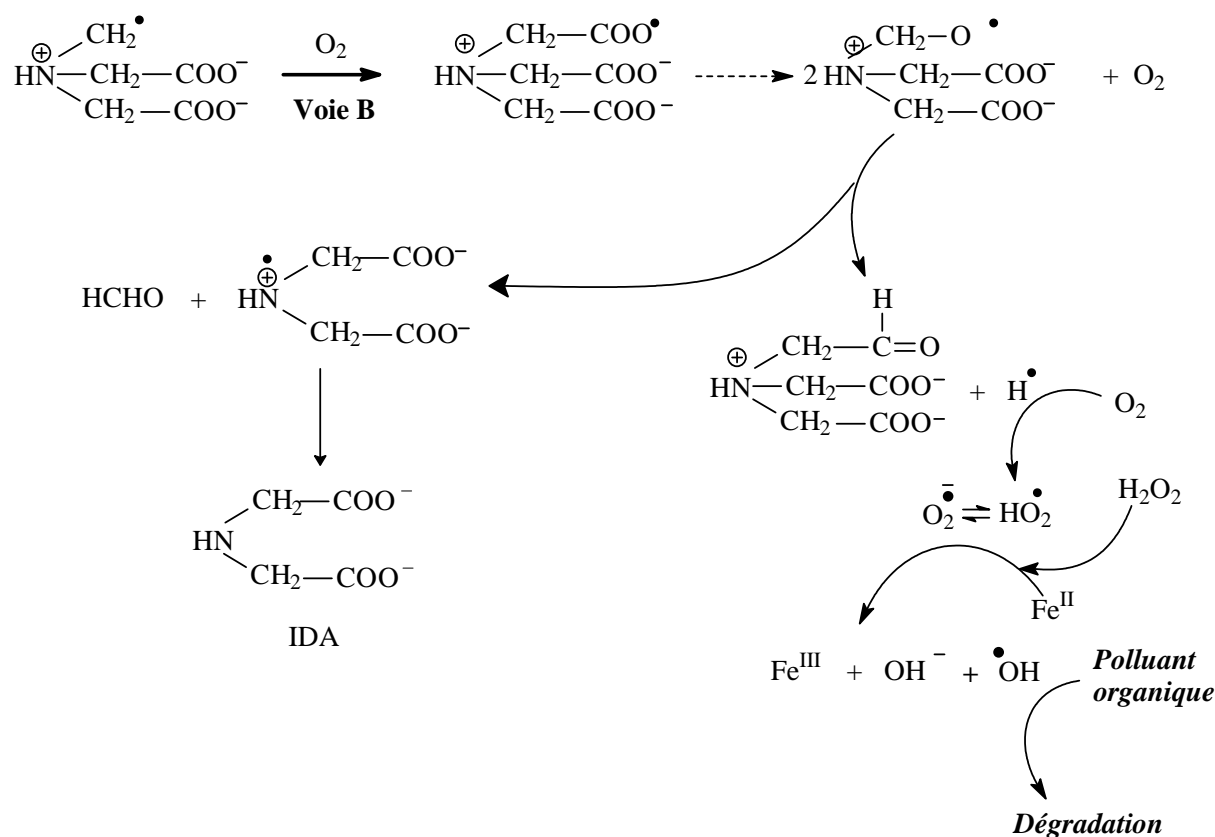


Le radical  $^{\bullet}\text{OH}$  formé provoque ensuite la dégradation du 4-CP suivant le processus décrit dans la littérature par *Mazellier et al. (1999)*.

Le processus photochimique complet mis en jeu dans le mélange FeNTA/4-CP est résumé sur le schéma *IV.1* :

**Voie A :**

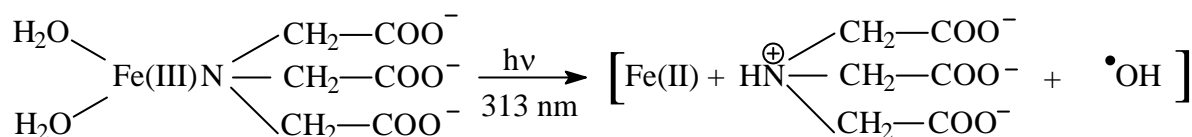


**Voie B :**

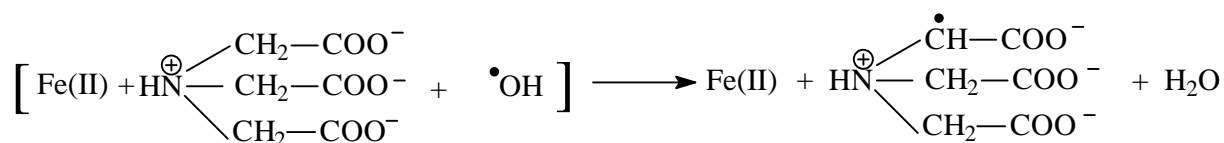
Sans oxygène et à grandes longueurs d'onde, la dégradation du 4-CP est quasi nulle.

- A courtes longueurs d'onde ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ):

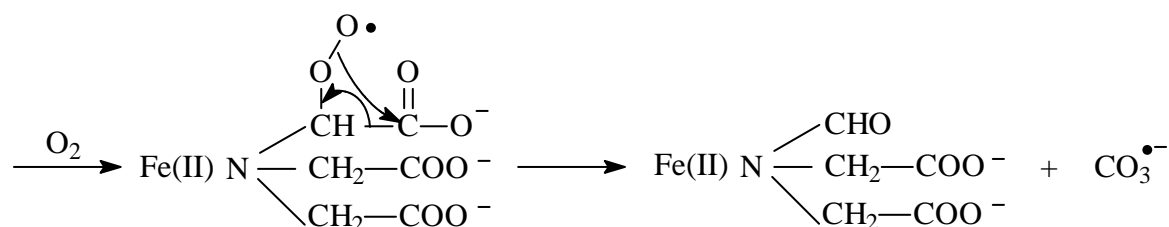
A plus courtes longueurs d'onde et en présence d'oxygène, une réaction de photooxydoréduction implique un phénomène de transfert de charge du ligand vers le métal, entre un oxygène d'une molécule d'eau ou du groupement hydroxyde, suivant le pH, et le fer(III) conduisant directement à la formation de  $\text{OH}^\bullet$  (Andrianirinaharivelo, 1993).



Le radical  $\bullet\text{OH}$  que nous n'avons pas vu de manière très claire par RPE, peut réagir en cage sur un hydrogène en  $\alpha$  de l'azote (*Neta et al, 1970*). En effet, l'étude en radiolyse d'une solution aqueuse de FeNTA a montré la présence du radical  $\text{R}\cdot\text{CH}\cdot\text{R}'$  (*Khater et al, 1987*).

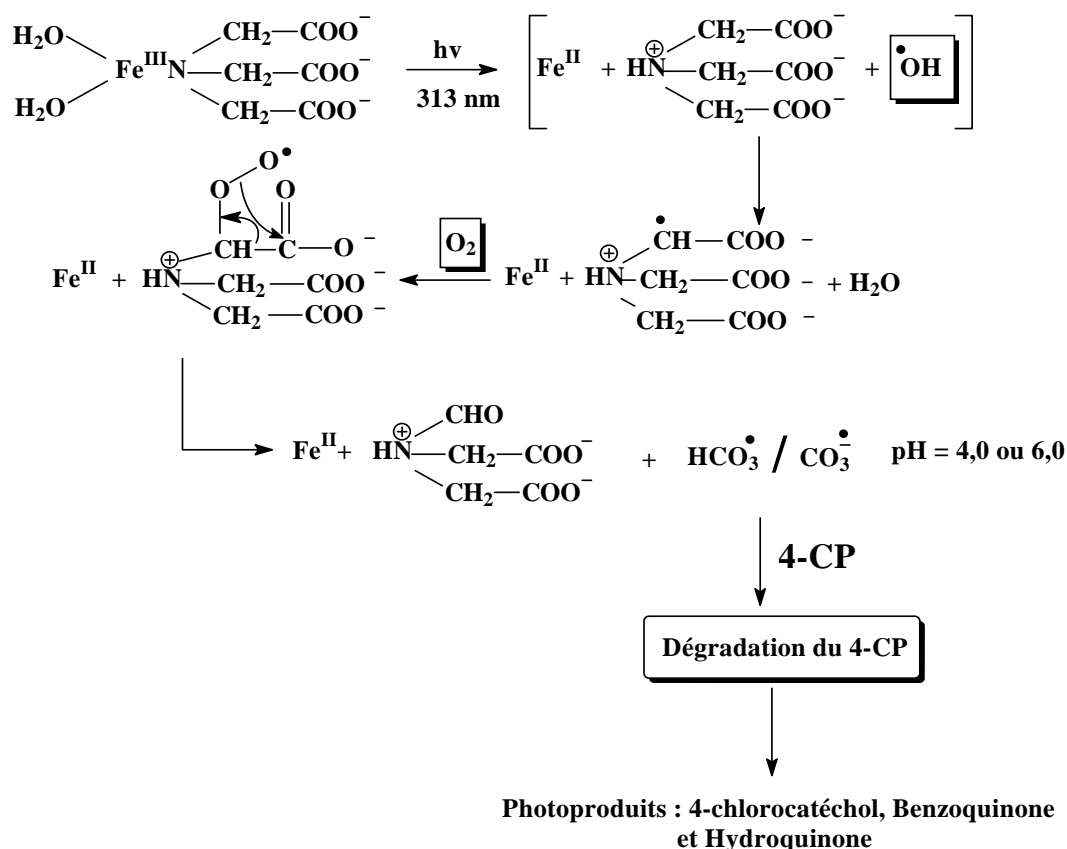


Ce radical formé peut ensuite réagir avec l'oxygène, et par réarrangement conduit à la formation du radical carbonate  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ .



Le radical carbonate qui est un fort agent oxydant ( $E_0 = 1,78 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 7,0$ ) réagit sur 4-CP par arrachement d'hydrogène conduisant à la formation du radical 4-chlorophénoxy et ensuite aux mêmes photoproduits identifiés précédemment. Par contre, en absence d'oxygène, nous n'observons pas la formation du radical carbonate mais la formation du radical  $\text{RCO}_2\bullet$ . Cependant dans ce cas, sans oxygène, nous n'avons aucune dégradation du 4-CP sous irradiation.

Le mécanisme de dégradation du 4-CP photoinduite par le complexe FeNTA à plus courtes longueurs d'onde est résumé sur le *schéma IV.2* :



Le radical carbonate réagit sur les phénols par arrachement de l'hydrogène phénolique conduisant à la formation de radicaux phénoxy, radicaux également observés à la suite de l'attaque des  $\bullet\text{OH}$ .

#### B-3-6-d- Projection à l'environnement

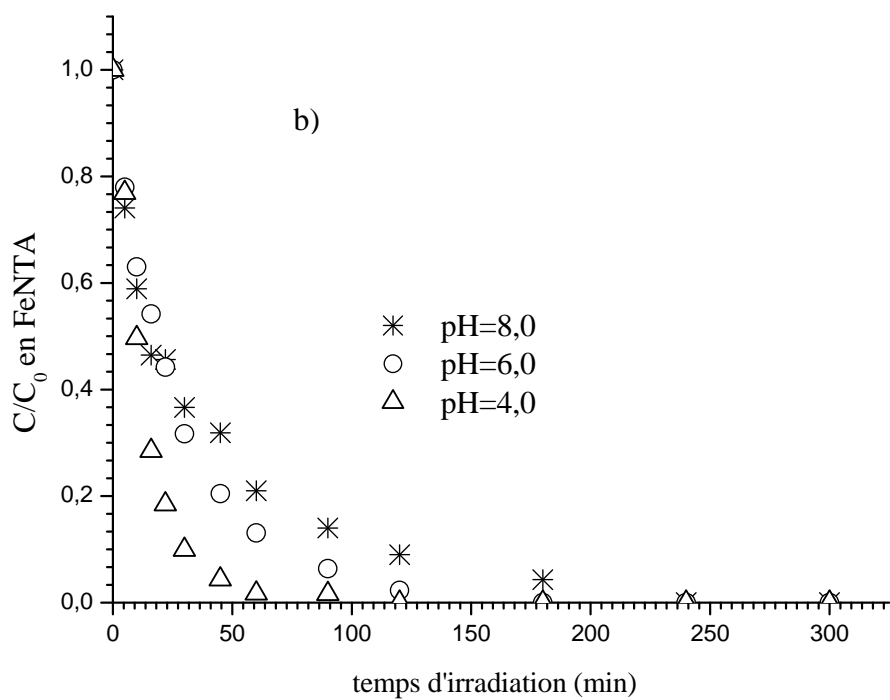
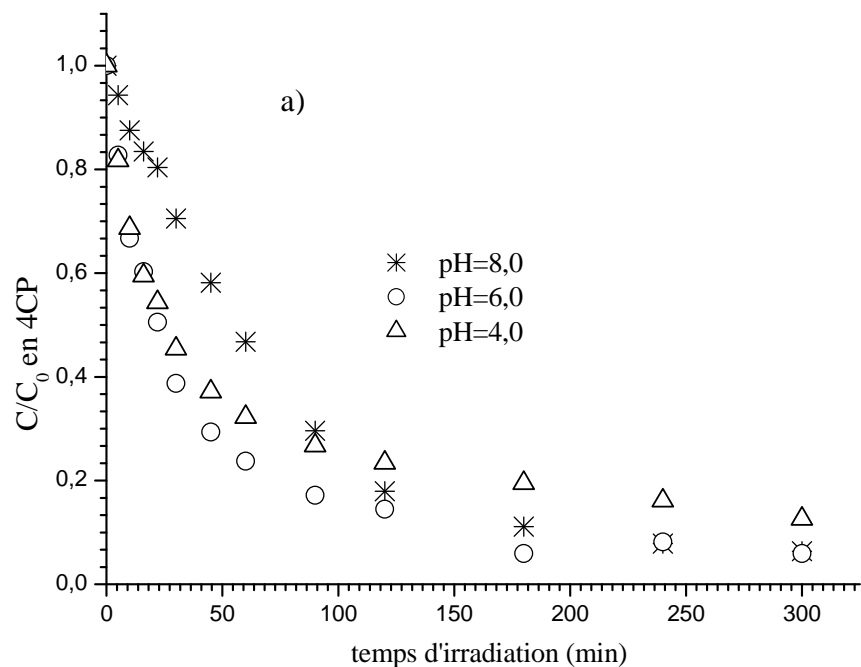
Les mélanges de FeNTA et 4-CP ont été exposés en lumière naturelle. L'exposition a été réalisée à Clermont-Ferrand en juillet 2004. Nous avons suivi la dégradation du 4-CP et du FeNTA, la formation du fer(II) ainsi que la minéralisation de la solution.

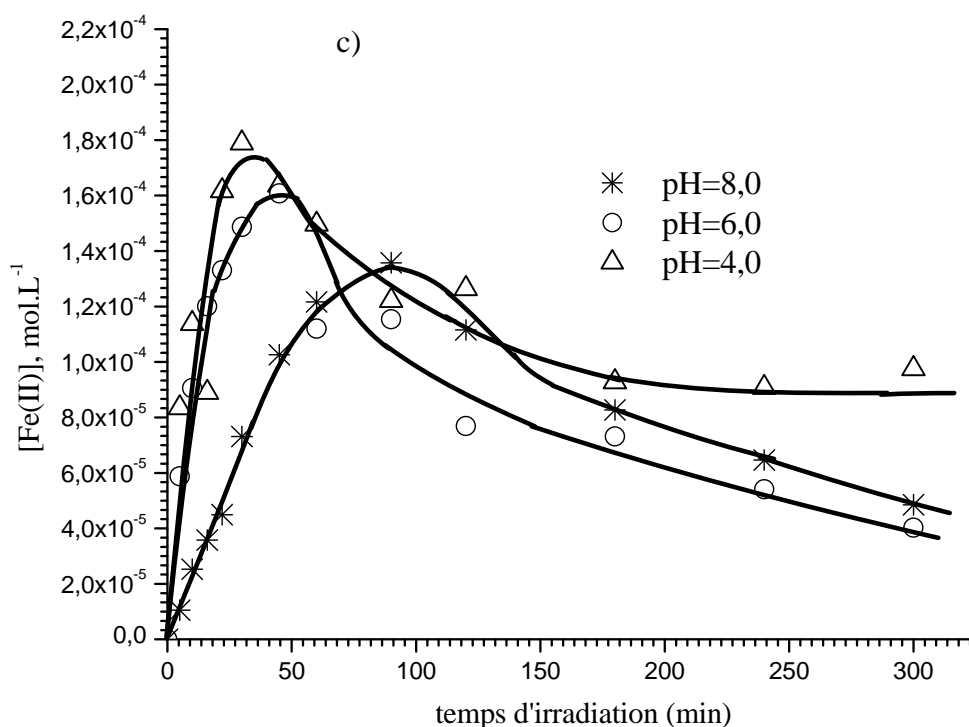
Les analyses chromatographiques par CLHP des solutions exposées à la lumière naturelle ont montré que les produits formés sont identiques à ceux observés sous excitation à 365 nm en enceinte.

Le suivi de la minéralisation de la solution a pu être effectué en dosant le carbone organique restant dans la solution pendant l'irradiation. Les cinétiques de disparition de 4-CP et de FeNTA ainsi que la formation du fer(II) sont présentées sur la *figure IV.35-a, b, c*



respectivement. La solution de départ était composée de FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à différents pH.



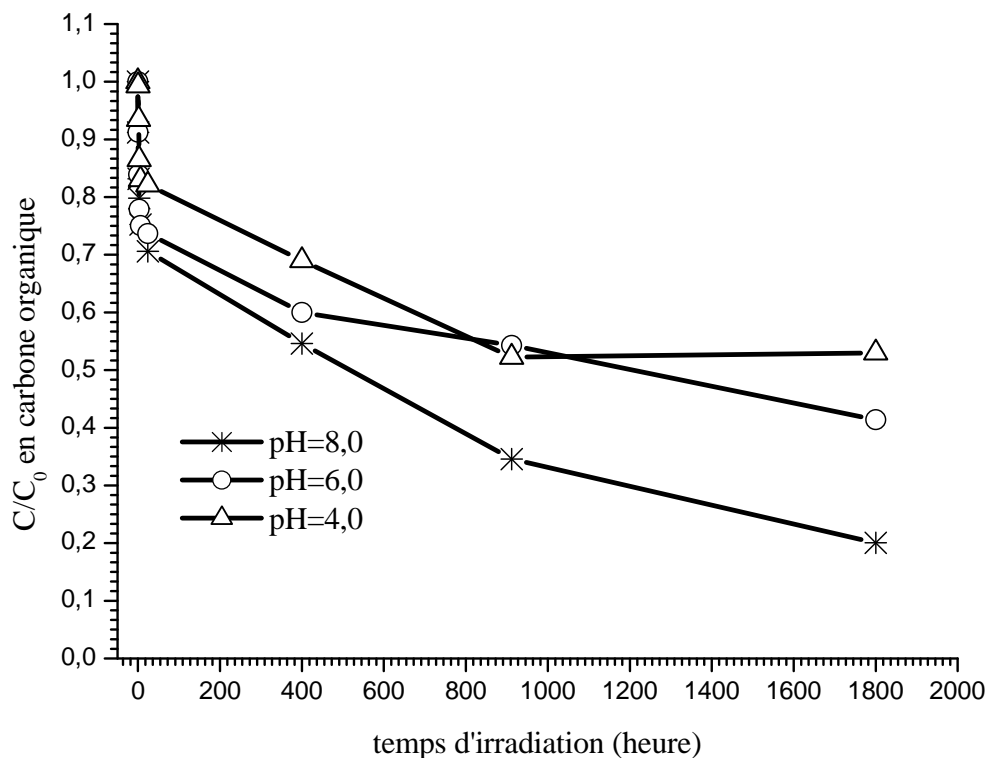


**Figure IV.35 :** Disparition du (a) 4-CP, (b) FeNTA et (c) formation du fer(II) lors de l'irradiation solaire d'un mélange ( $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Nous avons constaté comme lors des irradiations en enceinte à 365 nm que la dégradation du 4-CP ne dépend pas ou peu du pH. De plus, nous notons que la vitesse de dégradation est plus rapide sous irradiation solaire que dans notre enceinte 365 nm. 90% du 4-CP a disparu après 5 heures d'irradiation, 40 heures d'irradiation sont nécessaires pour le même avancement en enceinte à 365 nm.

Par ailleurs, nous avons également remarqué que la disparition du FeNTA est très rapide au cours de l'irradiation. Au bout de 2 à 3 heures nous avons une disparition totale du complexe FeNTA. Logiquement, nous observons une formation rapide du fer(II) dès les premières minutes d'irradiation. Les cinétiques de formation du fer(II) ont la même allure (passage par un maximum) que celles obtenues lors de l'irradiation en enceinte à 365 nm. L'effet de pH est également similaire aux résultats en enceinte, formation de fer(II) plus lente quand le pH augmente.

Le suivi de l'évolution du carbone organique est présenté sur la *figure IV.36* :



**Figure IV.36** : Minéralisation d'un mélange FeNTA / 4-CP lors de l'irradiation solaire ( $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

La diminution de la concentration en carbone est tout d'abord rapide, de 20 à 30% de perte après environ 10 heures d'irradiation, puis cette diminution en carbone est ensuite beaucoup plus lente. Après 1800 heures (75 jours) d'irradiation, la perte de carbone s'élève à 48 %, 59 % et 80 % respectivement pour les pH de 4,0, 6,0 et 8,0. La minéralisation de la solution est plus importante quand le pH augmente. La minéralisation plus importante à pH = 8,0 n'est qu'apparente : elle semble due à un phénomène de floculation – précipitation initiée par les sels ferriques. Cependant, dans les trois cas nous n'avons pas atteint la complète minéralisation de la solution de départ (FeNTA et 4-CP).

### Conclusion

L'efficacité de la dégradation du 4-chlorophénol induite par le couple FeNTA et lumière solaire a été mise en évidence au cours de cette étude. Les rendements quantiques de disparition de FeNTA ( $\Phi_{\text{FeNTA}}$ ) et de 4-CP ( $\Phi_{4\text{-CP}}$ ) ont été déterminés. A pH = 4,0 en solution aérée et sous irradiation à 365 nm, ils sont égaux à environ 0,28 et 0,01 pour FeNTA et 4-CP respectivement. Nous avons trouvé un effet important du pH pour les rendements quantiques de disparition de FeNTA et de formation de fer(II) : en effet, ils sont environ dix fois plus faibles à pH = 6,0 par rapport à pH = 4,0. Par contre, la disparition du 4-CP est similaire pour des pH compris entre 4,0 et 8,0. Ce résultat est intéressant du point de vue de l'environnement, le processus photoredox interfère donc dans le devenir de composés organiques dans les milieux aquatiques naturels.  $\Phi_{\text{FeNTA}}$  et  $\Phi_{\text{Fe(II)}}$  sont également plus élevés en présence de 4-CP. La présence d'une molécule cible (à oxyder) semble favoriser la séparation de charge au niveau du processus rédox et donc la disparition de FeNTA et la formation de fer(II).

Au cours de cette étude nous avons également montré que l'oxygène n'est pas un paramètre important pour la photooxydoréduction du complexe de fer, alors qu'il est indispensable à la dégradation du 4-CP.

L'effet classique de la longueur d'onde d'irradiation sur la photoréactivité des complexes de fer a été également obtenu dans ce système, à savoir que plus la longueur d'onde est courte, plus l'efficacité de dégradation de FeNTA et par voie de conséquence celle de 4-CP est importante.

Des études en spectroscopie RPE sous irradiation ont permis de mettre en évidence les différents radicaux formés au cours du processus photoredox intervenant dans le complexe FeNTA. Suivant la longueur d'onde d'irradiation des résultats différents ont été observés :

- A grandes longueurs d'onde, donc plus faible énergie, la formation du radical  $\text{R-CO}_2^\bullet$  est mise en évidence, radical formé à partir du transfert de charge entre le fer(III) et un groupement carboxylate. Ce radical  $\text{R-CO}_2^\bullet$  va ensuite évoluer pour donner un radical  $\text{H}^\bullet$  qui est en présence d'oxygène une source de radicaux  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$ . La formation de ces espèces a été confirmée en utilisant la superoxyde dismutase qui favorise leur dismutation en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La dégradation du 4-CP est

attribuée dans ce cas aux radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  générés via la réaction du Fenton.

- A courtes longueurs d'onde, nous avons observé la présence du radical  $\text{CO}_3\bullet$ . Deux autres radicaux d'intensité beaucoup plus faible pourrait être attribués à un mélange de  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{R-CO}_2\bullet$ . La formation de  $\text{CO}_3\bullet$  peut s'expliquer par une première étape impliquant une réaction en cage d'un radical  $\bullet\text{OH}$ , formé via le transfert de charge entre le fer(III) et un ligand  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}$ .  $\bullet\text{OH}$  réagit ensuite par arrachement d'hydrogène sur un  $\text{CH}_2$  du ligand nitrilotriacétate du même complexe. Le radical formé après réaction avec l'oxygène et réarrangement conduit à la formation du radical  $\text{CO}_3\bullet$ . Ce radical qui est un agent oxydant puissant va attaquer 4-CP et provoquer sa dégradation. Dans ces conditions et en absence d'oxygène seul le radical  $\text{RCO}_2\bullet$  est observé.

Malgré des différences importantes observées, pour le rendement quantique de disparition du complexe et les mécanismes mis en jeu, en fonction du pH et de la longueur d'onde d'irradiation, les mêmes photoproduits primaires (hydroquinone, benzoquinone et 4-chlorocatéchol) ont été obtenus et de plus dans des proportions très proches.

# V

## **Dégradation du 4-Chlorophénol photoinduite par le complexe FeCitrate**

## DEGRADATION DU 4-CHLOROPHENOL PHOTOINDUITE PAR LE COMPLEXE FeCITRATE.

### A- Le complexe FeCitrates en solution aqueuse : comportement photochimique

#### A-1-Acides citriques

L'acide citrique est très répandu dans la nature, on le trouve dans de nombreuses plantes, chez certains animaux et également dans le sol. Ce composé est en effet un intermédiaire très important dans les métabolismes : il intervient dans le cycle de Krebs. Parallèlement, il est impliqué comme agent de transport du fer(III) dans les systèmes biologiques (*Milewska, 1988*).

Dans les plantes, l'interaction entre le fer(III) et l'acide citrique est très importante. Ainsi, le symptôme de chlorose du fer se développe au niveau des feuilles de nombreuses plantes. Cette maladie est due au manque d'air et de lumière UV, ou à une trop faible concentration du fer présente dans les feuilles. Pour cela l'acide citrique peut jouer un rôle important contre cette maladie en transportant le fer à partir des racines de la plante vers les feuilles où le complexe de citrate de fer(III) est efficacement photoréactif en générant et en libérant du fer dans les feuilles (*Bienfait et Scheffers, 1992*).

L'acide citrique est également très utilisé dans l'industrie alimentaire, dans certaines boissons, en particulier la limonade, pour leur donner un goût agréable. L'acide citrique est aussi utilisé dans les détergents pour complexer les métaux. En effet, plusieurs auteurs ont montré que le citrate peut séquestrer les ions métalliques pour former des complexes hydrosolubles (*Terrence et al., 1974 ; Hamm et al., 1954 ; Lanford et Quinan, 1948 ; Bobtelsky et Jordan, 1947*).

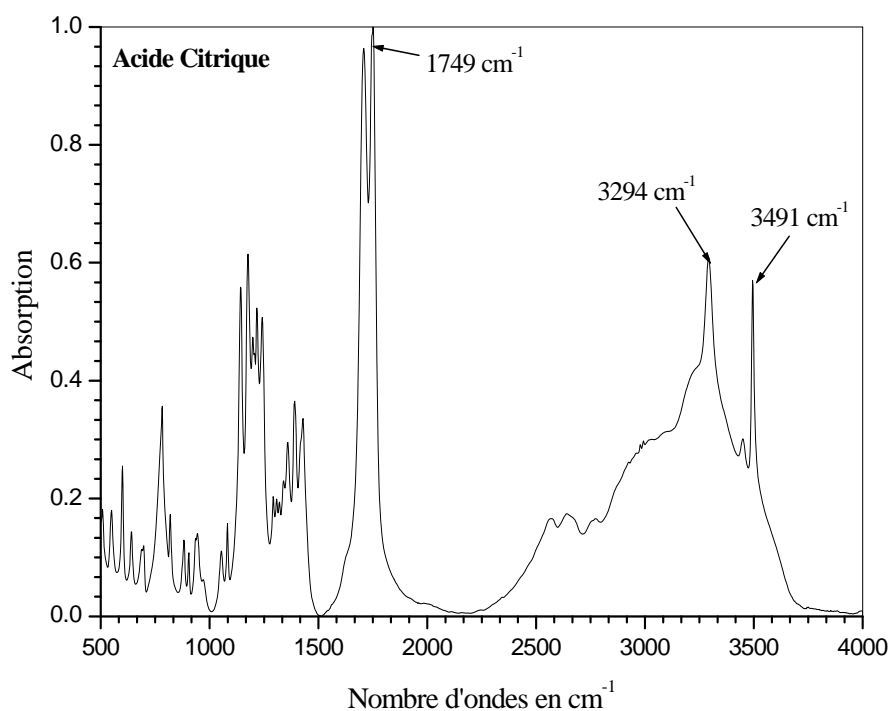
#### A-2-Le complexe FeCitrates

Nous avons travaillé avec un produit commercial de citrate de fer(III) de pureté > à 99% de la société Sigma.

## A-2-1-Identification du complexe

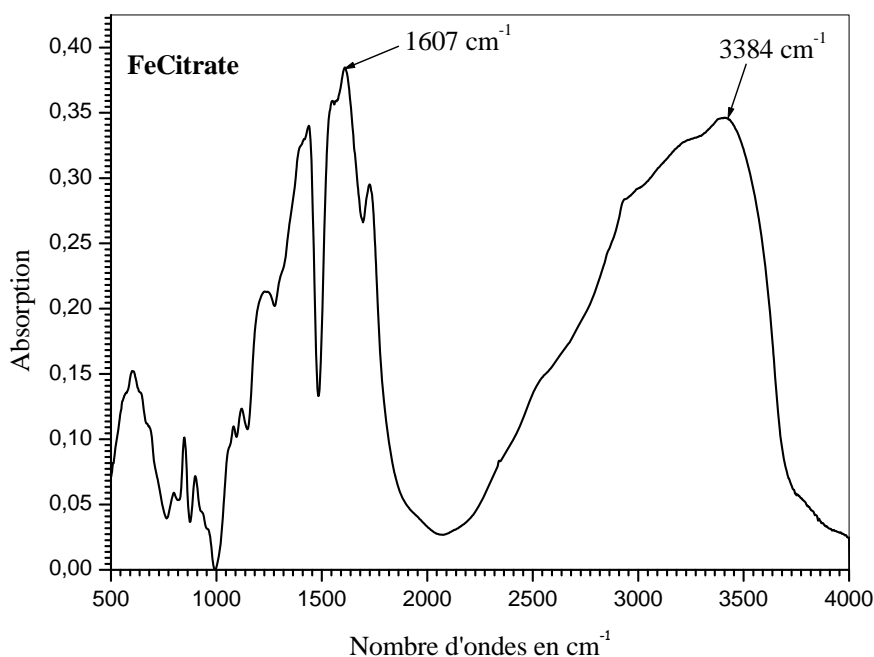
Le complexe de citrate de fer(III) et l'acide citrique ont été analysés par Infra Rouge. Les spectres IR (réalisés en pastille KBr) montrent les différentes fonctions présentes dans les deux composés. Les spectres du complexe de citrate de fer(III) et du ligand carboxylique (citrate) seul sont représentés dans les *figures V.1* et *IV.2*.

D'après les spectres infrarouge, nous constatons pour le cas du citrate de fer qu'il y a une apparition d'une nouvelle bande à  $1607\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond aux fonctions carboxylate (cf. FeNTA) tandis que la bande observée à  $1749\text{ cm}^{-1}$ , qui caractérise les fonctions acide carboxylique, a totalement disparu.



*Figure V.1 : Spectre Infra Rouge de l'acide citrique.*





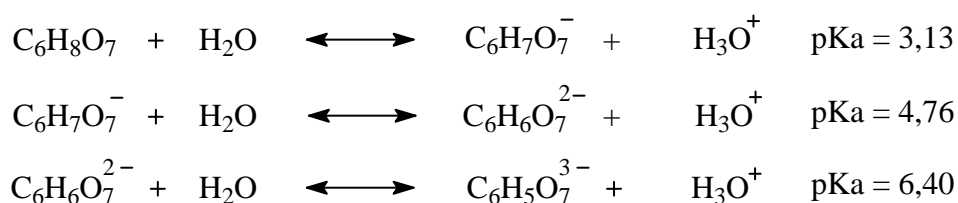
**Figure V.2 :** Spectre Infra Rouge du complexe de citrate de fer(III)

Ces résultats confirment que les trois fonctions acides carboxyliques sont transformées en carboxylates, en formant ainsi des liaisons Fe – O. Dans le produit Sigma le fer(III) est bien complexé par le citrate.

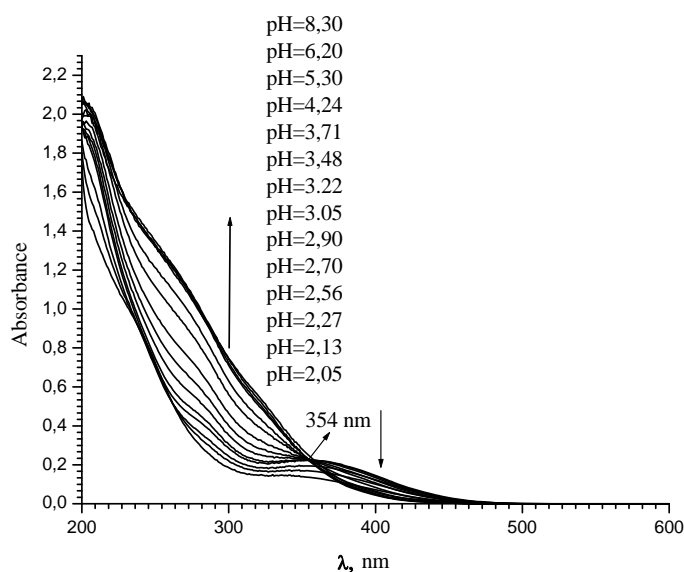
### ***A-3-Evolution par spectrophotométrie UV-visible***

Pour la bonne compréhension du comportement photochimique du complexe FeCitrate en solution aqueuse, il est indispensable de connaître un certain nombre de paramètres tels que le spectre d'absorption UV-visible, les coefficients d'absorption molaires, ainsi que les équilibres de protonation/déprotonation.

Il faut également rappeler les pKa de l'acide citrique donnés dans les équilibres suivants.

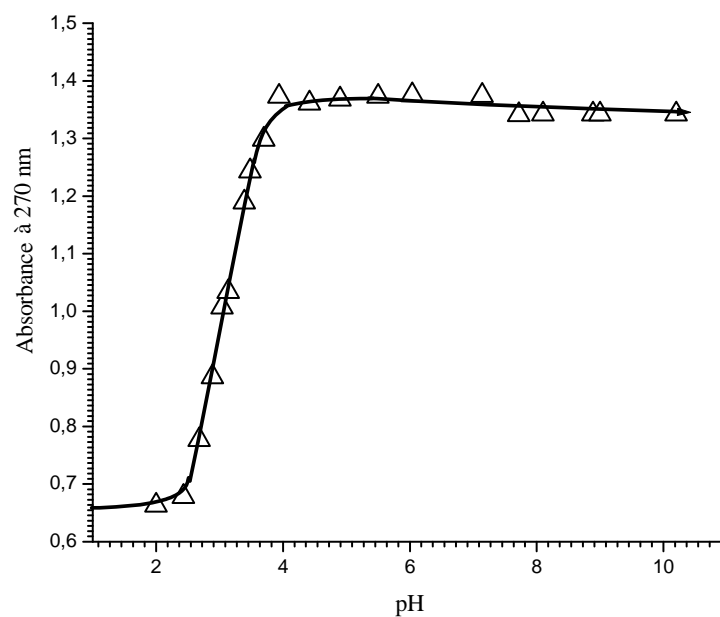


Pour préparer la solution du complexe de FeCitrates nous laissons systématiquement la solution quelques heures sous agitation pour avoir une dissolution complète du complexe dans l'eau. Nous avons remarqué que la solution est stable pendant plusieurs semaines (au moins 3 semaines). Aucune évolution thermique n'a été remarquée en absence de lumière et à température ambiante. Par contre une évolution importante du spectre d'absorption UV-visible du complexe est observée en fonction du pH de la solution. L'évolution du spectre d'absorption UV-visible de FeCitrates  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du pH est présentée dans la **figure V.3**. Nous remarquons une augmentation de l'absorption dans le domaine UV lorsque le pH de la solution augmente. De plus nous notons la disparition de la bande d'absorption dans le domaine du proche UV-visible présente pour des pH très acides. L'évolution du spectre est importante de pH 2,0 à pH 4,0, ensuite le spectre reste quasi constant. Il faut également noter l'apparition d'un point isobestique à 354 nm dans la gamme de pH compris entre 2,5 et 8,3.

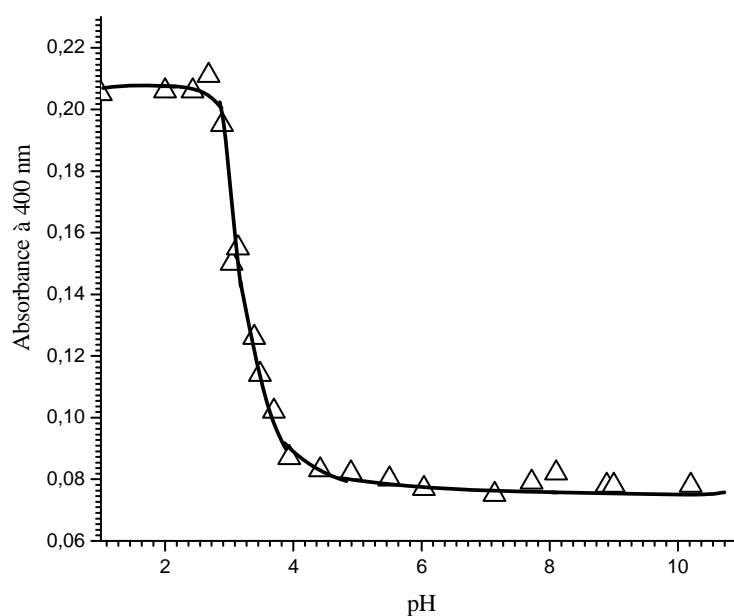


**Figure V.3 :** Evolution du Spectre d'absorption UV-visible du complexe de FeCitrates ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du pH à  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Ensuite, nous avons cherché à mettre en évidence, par spectrophotométrie UV-visible, la présence d'équilibres de protonation/déprotonation dans le complexe FeCitrates. Les courbes de variations de l'absorbance à deux longueurs d'onde (270 et 400 nm) et en fonction du pH sont reportées sur la **figure V.4 (a) et (b)**.

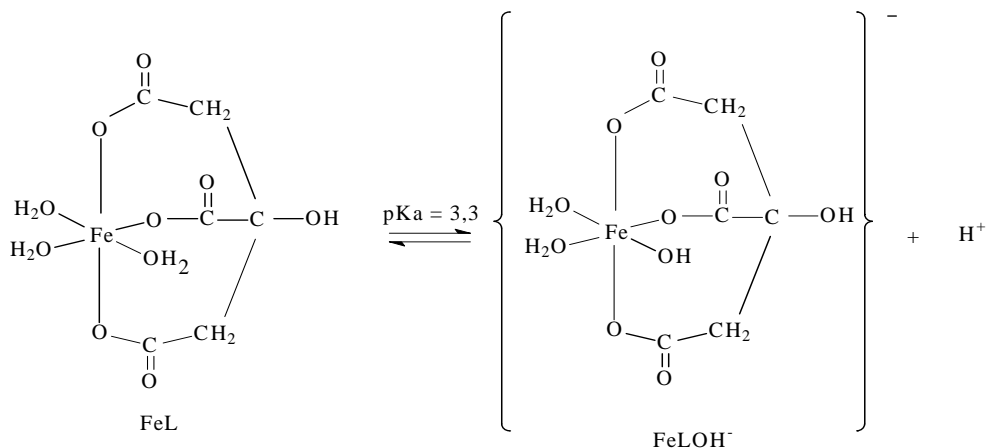


**Figure V.4 (a):** Variation de l'absorbance à 270 nm du complexe FeCitrate ( $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans l'eau en fonction du pH.



**Figure V.4 (b):** Variation de l'absorbance à 400 nm du complexe FeCitrate ( $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans l'eau en fonction du pH.

Le complexe de FeCitrate subit donc un équilibre protolytique entre une espèce présente en milieu très acide et l'anion monohydroxy présent en milieu faiblement acide avec un pKa égal à 3,3.



**Schéma V.1** : Structure de FeCitrate

Dans la littérature, **Hamm, et al (1954)** ont montré que le complexe de FeCitrate est un complexe de stœchiométrie 1:1, ils ont proposé plusieurs formes des complexes de FeCitrate en fonction du pH. La forme  $\text{FeHCit}^+$  est considérée comme la forme majoritaire du complexe dans un milieu très acide ( $< 2,0$ ).  $\text{FeCit}$  est considéré comme la forme majoritaire dans la gamme de pH compris entre 2,0 et 3,0. Par contre, lorsque le pH augmente entre 4,0 et 6,0 on trouve la forme  $\text{FeOHCit}^-$ , et dans un milieu très basique, on retrouve très majoritairement la forme  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cit}^{2-}$  dans la solution (**Hamm et al., 1954; Field et al., 1974**). Il faut signaler que pendant nos études sur le système FeCitrate ou FeCitrate / 4-CP nous avons toujours travaillé dans une gamme de pH compris entre 2,0 et 6,0 où, en accord avec la littérature, les deux formes du complexe de FeCitrate,  $\text{FeCit}$  et  $\text{FeOHCit}^-$  avec un pKa égal à 3,3, sont présentes.

Plusieurs études ont déterminé les constantes de formation des différentes formes de ce complexe FeCitrate. Les constantes de formation sont indiquées dans le **tableau** suivant (**Hamm et al., 1954**).

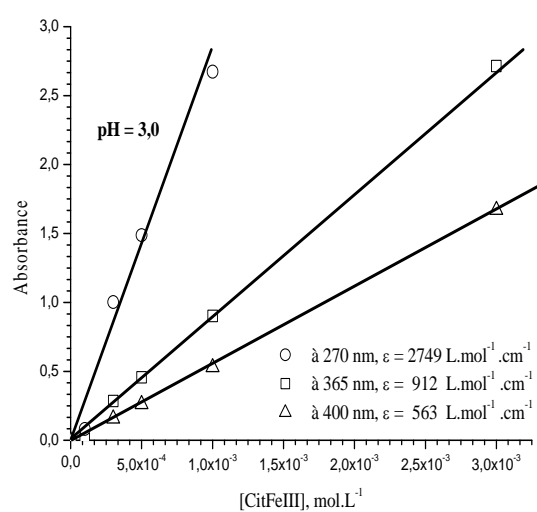
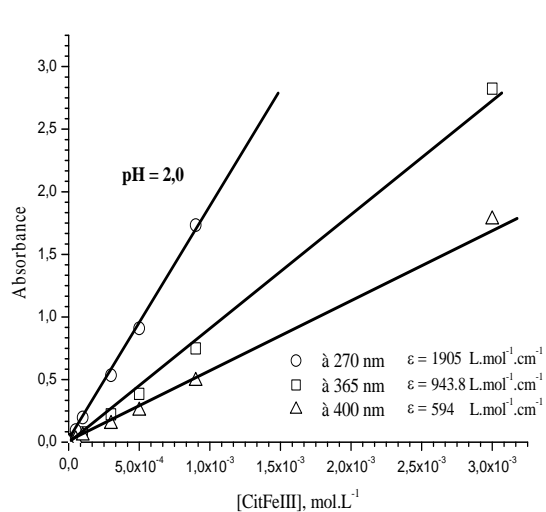
La forme du complexe	Constante de formation du complexe (K)
$\text{FeHCit}^+$	$2,0 \times 10^6$
$\text{FeCit}$	$7,0 \times 10^{11}$
$\text{FeOHCit}^-$	$2,5 \times 10^9$
$\text{Fe(OH)}_2\text{Cit}^{2-}$	$8,0 \times 10^1$

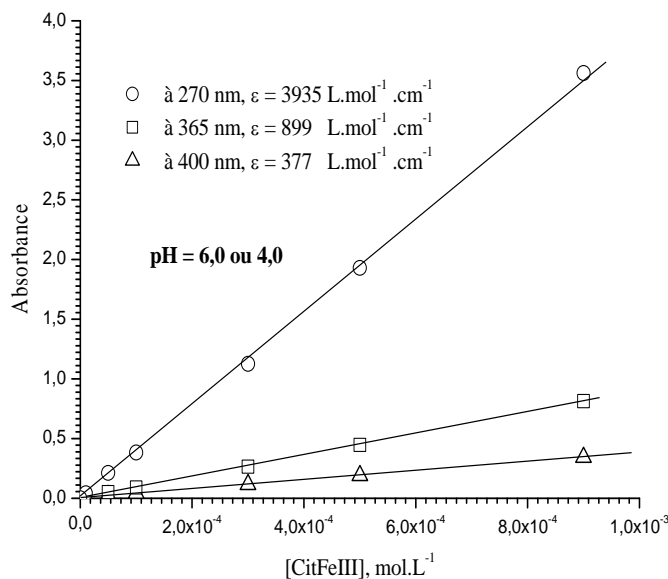
**Tableau V.1 :** Constantes de formation des différentes formes du complexe de FeCitrate en solution à  $T = 25^\circ\text{C}$  et à force ionique égale à 1,0.

Dans le tableau suivant sont donnés les différents coefficients d'absorption molaire d'une solution de FeCitrate de  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du pH déterminés à partir des courbes d'étalonnage de FeCitrate par spectrophotométrie UV-visible (*figure V.5*).

pH	$\epsilon$ à 270 nm, $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ à 365 nm, $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ à 400 nm, $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
2,0	1905	944	594
3,0	2749	912	563
6,0	3935	899	377

**Tableau V.2 :** Coefficients d'absorption molaire du FeCitrate ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du pH de la solution.





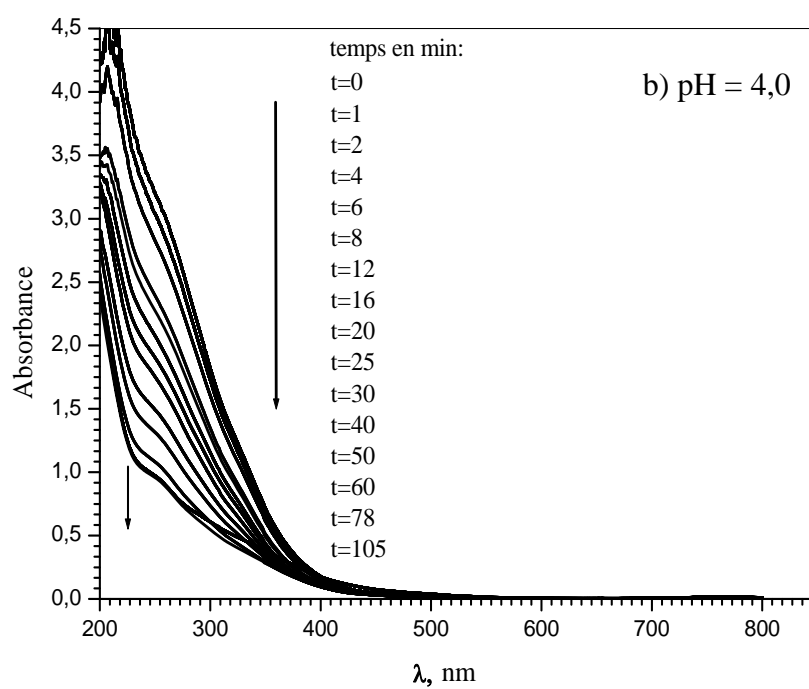
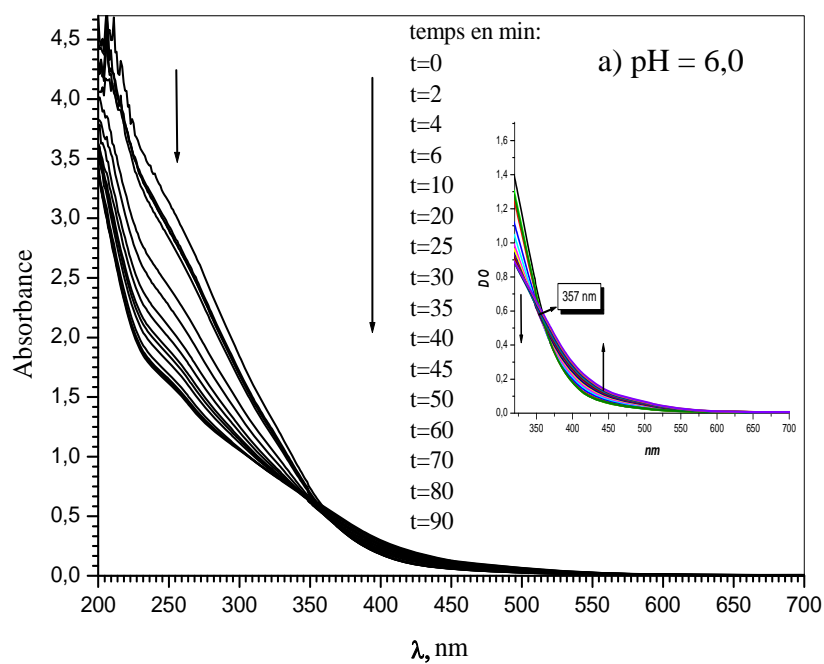
**Figure V.5 :** Courbes d'étalonnage du FeCitrato ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par spectrophotométrie en fonction du pH de la solution.

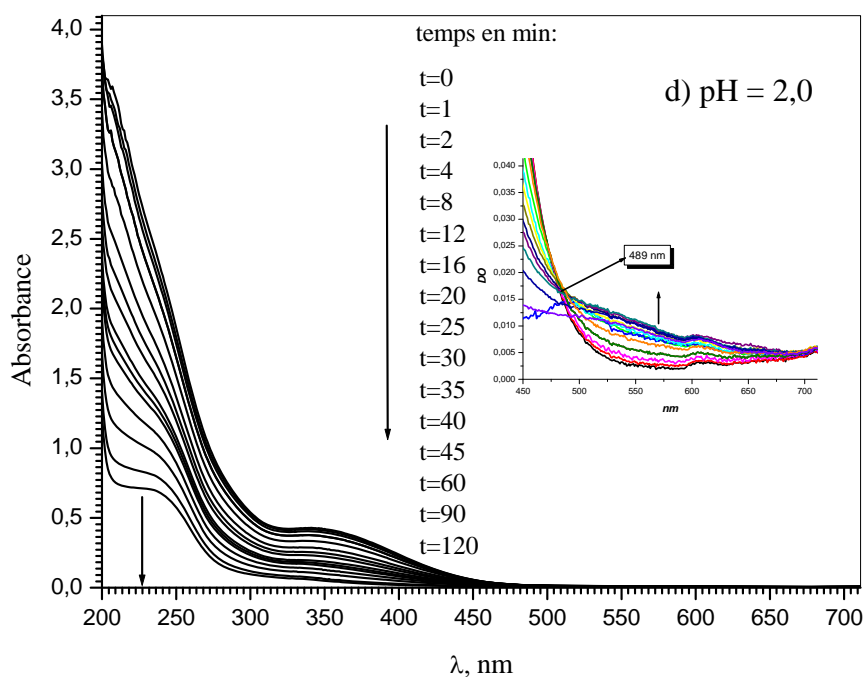
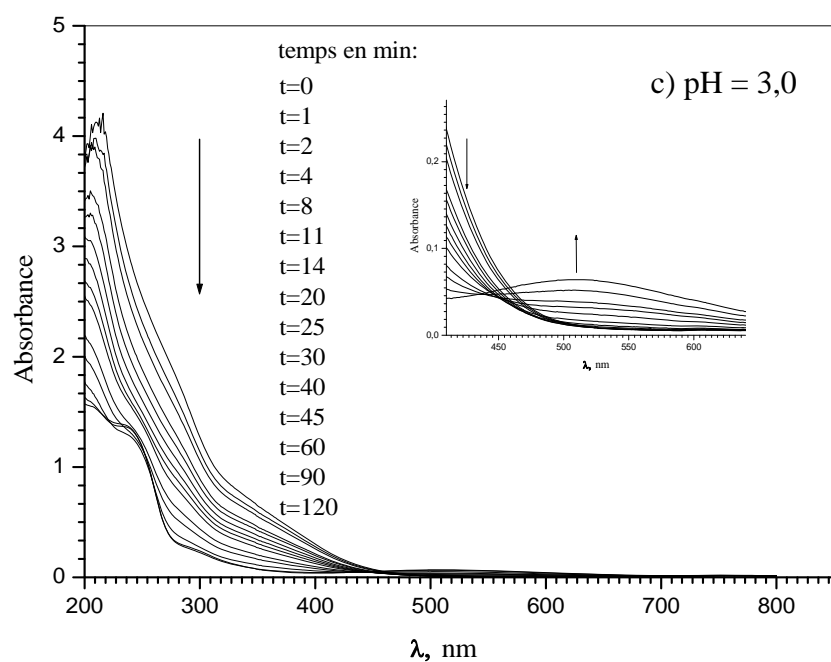
Quelle que soit la longueur d'onde d'analyse, on obtient donc une très bonne linéarité sur tout le domaine de pH étudié pour une concentration variant de  $10^{-5}$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce résultat est en accord avec notre hypothèse, la formation d'un complexe 1/1. Le complexe 2/2 signalé dans la littérature est soit négligeable dans nos conditions de travail, soit il a des coefficients d'absorption molaire identiques, ce qui est très peu probable.

#### A-4-Etude sous irradiation monochromatique de la solution de FeCitrato

##### A-4-1-En présence d'oxygène

Les irradiations monochromatiques d'une solution de FeCitrato ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été réalisées à 365 nm à différents pH ( $2,0 \leq \text{pH} \leq 6,0$ ) et en milieu aéré. L'évolution spectrale de FeCitrato est très importante pendant l'irradiation. La **figure V.6** qui représente les spectres d'absorption enregistrés à différents degrés d'avancement de la réaction photochimique montre une diminution de l'absorption en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH. De plus, l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine du visible quel que soit le pH de la solution est observée.





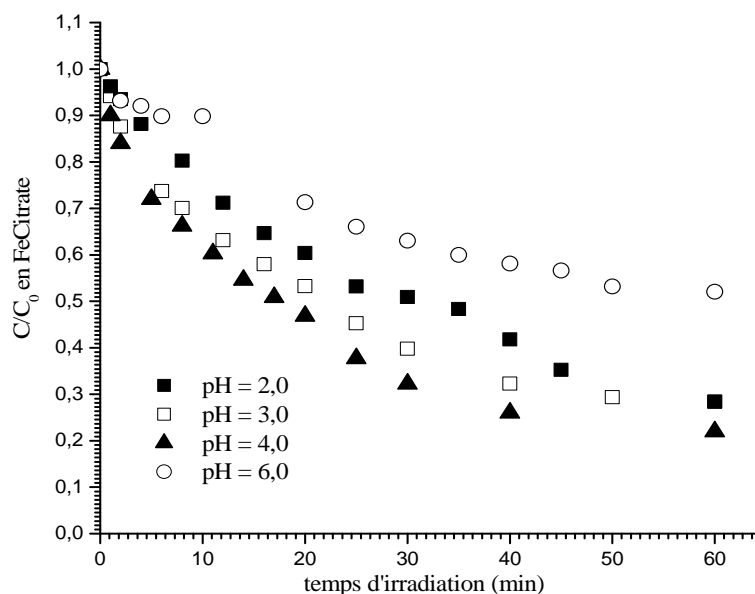
**Figure V.6 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible de FeCitrate ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation ;  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (monochromateur)

a) : solution de FeCitrate à pH = 6,0 ; b) : solution de FeCitrate à pH = 4,0

c) : solution de FeCitrate à pH = 3,0 ; d) : solution de FeCitrate à pH = 2,0



L'évolution de la concentration de FeCitrate dans la solution aqueuse en présence d'oxygène sous irradiation à 365 nm est représentée sur la **figure V.7**. Nous avons observé que la disparition du FeCitrate sous irradiation dépend du pH initial de la solution. La disparition du complexe augmente pour des pH compris entre 2,0 et 4,0, passe par un maximum à pH = 4,0 et est la plus faible à pH = 6,0.



**Figure V.7 :** Disparition du complexe de FeCitrate au cours du temps d'irradiation ( $[FeCitrate] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ ; solution aérée.)

La variation des valeurs des coefficients d'absorption molaire à 365 nm en fonction du pH ne peut expliquer cette différence de vitesse de disparition du complexe.

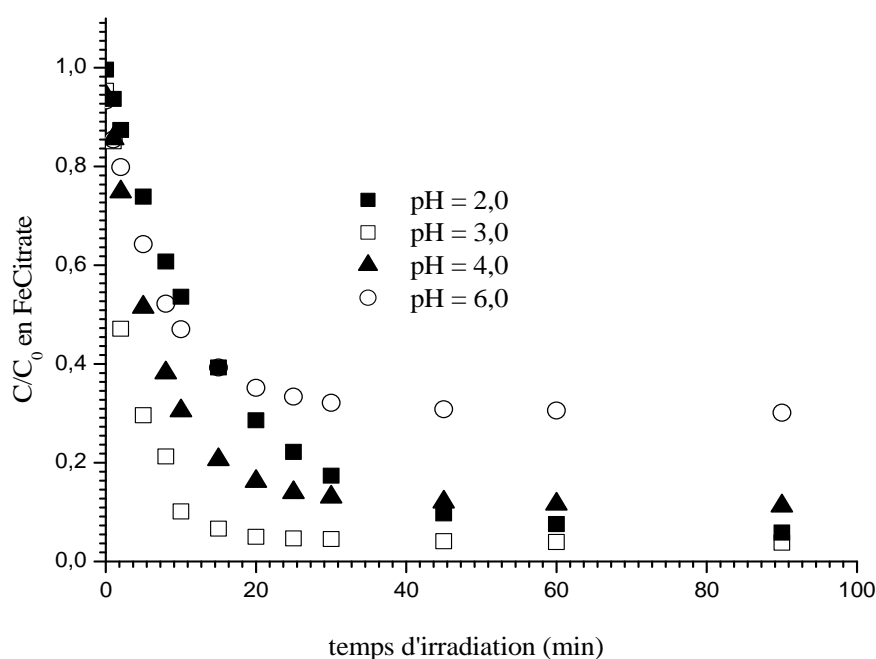
#### A-4-2-En absence d'oxygène

Comme l'oxygène représente très souvent un paramètre important dans le processus de dégradation photochimique d'un composé, nous avons étudié son effet lors de l'irradiation à 365 nm de FeCitrate ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu aéré et désaéré.

La **figure V.8** représente la cinétique de disparition du FeCitrate, sous irradiation à 365 nm, en solution désaérée pour différentes valeurs initiales de pH. Si l'on compare avec la figure précédente on s'aperçoit que la disparition du complexe FeCitrate est plus rapide en milieu désaéré par rapport au milieu aéré. La disparition du complexe FeCitrate est très rapide

dès le début de l'irradiation, environ 90% du complexe a disparu après 60 minutes d'irradiation pour les pH égaux à 2,0, 3,0 et 4,0. Comme dans le cas de la solution aérée la disparition est moins rapide à pH égal 6,0.

Le pourcentage de disparition de FeCitrato au bout de 60 min d'irradiation dans la gamme de pH compris entre 2,0 et 4,0 est compris entre 90 – 97% en absence d'oxygène alors qu'il est compris entre 70 et 80% en présence d'oxygène. De la même manière ce pourcentage de disparition à pH = 6,0 est égal à 70 % en absence d'oxygène alors qu'il est seulement de 45% dans une solution aérée.



**Figure V.8 :** Disparition du complexe de FeCitrato au cours du temps d'irradiation

( $[FeCitrato] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ ; solution désaérée).

Cette comparaison avec les solutions aérées montre que la disparition du FeCitrato est très sensible à l'oxygène dissous dans la solution.

#### A-5-Rendements quantiques de disparition du FeCitrato et de formation du fer(II)

Nous avons irradié des solutions de FeCitrato à 365 nm en utilisant un monochromateur dont le faisceau de lumière est homogène et parallèle. Ce dispositif permet de déterminer les rendements quantiques de disparition du FeCitrato ( $\Phi_{FeCitrato}$ ) et de formation

du fer(II) ( $\Phi_{\text{Fe(II)}}$ ). L'influence de plusieurs paramètres tels que le pH de la solution, la concentration en oxygène dissous dans la solution et l'effet de la longueur d'onde d'excitation a été étudiée.

#### A-5-1- Effet du pH

Les rendements quantiques initiaux de disparition du FeCitrate et de formation du fer(II) ont été calculés pour la solution de FeCitrate ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu aéré où seul le pH de la solution varie entre 2,0 et 6,0. Les résultats des rendements quantiques sont donnés dans *le tableau V.3*.

pH de la solution	$\Phi_{\text{FeCitrate}}$	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$
2,0	0,18	0,07
3,0	0,37	0,28
4,0	0,31	0,29
6,0	0,16	0,08

**Tableau V.3 :** Rendements quantiques de disparition du FeCitrate et de formation du fer(II) en fonction du pH de la solution (milieu aéré),  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

Comme le montre les valeurs du *tableau V.3*, les rendements quantiques de disparition de FeCitrate et de formation du fer(II) sont plus importants lorsque le pH est compris entre 3,0 et 4,0. Nous notons une forte diminution de ces rendements quantiques de disparition de FeCitrate et de formation du fer(II) lorsque le pH est égal à 6,0 ou 2,0. Nous avons une diminution d'un facteur d'environ 2 pour  $\Phi_{\text{FeCitrate}}$  et environ de 4 pour  $\Phi_{\text{Fe(II)}}$ . Si l'on compare les rendements quantiques de disparition du FeCitrate avec ceux de formation du fer(II) on trouve une valeur plus faible pour ce dernier pour les pH extrêmes (2,0 et 6,0). Ces plus faibles valeurs peuvent être expliquées par la présence de composés (espèces radicalaires, agent complexant du fer(III), oxygène) susceptible de favoriser l'oxydation du fer(II). Pour les pH 3,0 et 4,0 cet effet est beaucoup moins marqué.

A-5-2- Effet de la concentration en oxygène

Les rendements quantiques de disparition de FeCitrato ont également été mesurés en absence d'oxygène. Les valeurs sont rassemblées dans **le tableau V.4**. Les valeurs en présence d'oxygène sont rapportées pour comparaison.

pH de la solution	2,0	3,0	4,0	6,0
$\Phi_{\text{FeCitrato}}$ : solution aérée, $2,84 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en $[\text{O}_2]$ .	0,18	0,37	0,31	0,16
$\Phi_{\text{FeCitrato}}$ : solution désaérée, $< 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en $[\text{O}_2]$ .	0,42	0,52	0,50	0,39

**Tableau V.4** : Rendements quantiques de disparition du FeCitrato en fonction de la concentration en oxygène,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

Les rendements quantiques de disparition du FeCitrato augmentent de manière significative lorsque la concentration en oxygène dissous diminue dans la solution. Ce résultat confirme que l'oxygène inhibe fortement la dégradation du FeCitrato. En effet, nous avons déjà obtenu le même phénomène lors des cinétiques de disparition de FeCitrato à 365 nm.

A-5-3- Effet de la longueur d'onde d'excitation

L'effet de la longueur d'onde d'excitation d'une solution aérée de FeCitrato  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  a été étudié pour deux longueurs d'onde différentes, 365 et 313 nm, à différents pH (**tableau V.5**) :

pH de la solution	2,0	3,0	4,0	6,0
$\Phi_{\text{FeCitrato}}$ : solution aérée, 365 nm	0,18	0,37	0,31	0,16
$\Phi_{\text{FeCitrato}}$ : solution aérée, 313 nm	0,13	0,51	0,53	0,19
$\Phi_{\text{Fe(II)}}$ : solution aérée, 365 nm	0,07	0,28	0,29	0,08
$\Phi_{\text{Fe(II)}}$ : solution aérée, 313 nm	0,12	0,53	0,58	0,12

**Tableau V.5** : Rendements quantiques de disparition du FeCitrato et de formation du fer(II) en fonction de la longueur d'onde d'excitation et du pH.

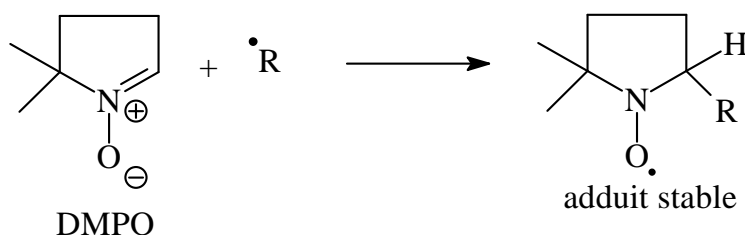
Nous obtenons d'une manière générale des rendements quantiques plus élevés à 313 nm par rapport à 365 nm. Ce résultat est tout à fait en accord avec les nombreuses études effectuées au laboratoire montrant un effet similaire de la longueur d'onde pour la photoréactivité des complexes de fer : plus la longueur d'onde d'excitation est courte et plus les rendements quantiques sont importants. Ce résultat est cependant plus marqué pour des pH compris entre 3,0 et 4,0.

Les différences observées suivant le pH de la solution lors de cette première partie d'étude mettent en avant l'importance de la spéciation du complexe FeCitrato présent en solution pour sa réactivité photochimique.

#### ***A-6-Etude par résonance paramagnétique électronique du complexe FeCitrato en solution aqueuse sous irradiation***

Afin de comprendre les processus photochimiques induits sous irradiation du complexe FeCitrato en solution aqueuse, nous avons étudié sa photoréactivité par résonance paramagnétique électronique.

Pour mettre en évidence les différentes espèces radicalaires formées en solution nous avons utilisé un piège à radical, le DMPO (1 mg.mL<sup>-1</sup> ou 8,8×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Les irradiations sont réalisées directement dans la cavité RPE en utilisant une lampe xénon et des filtres appropriés pour sélectionner nos longueurs d'onde  $\lambda \geq 345$  nm ou  $\lambda \geq 300$  nm.

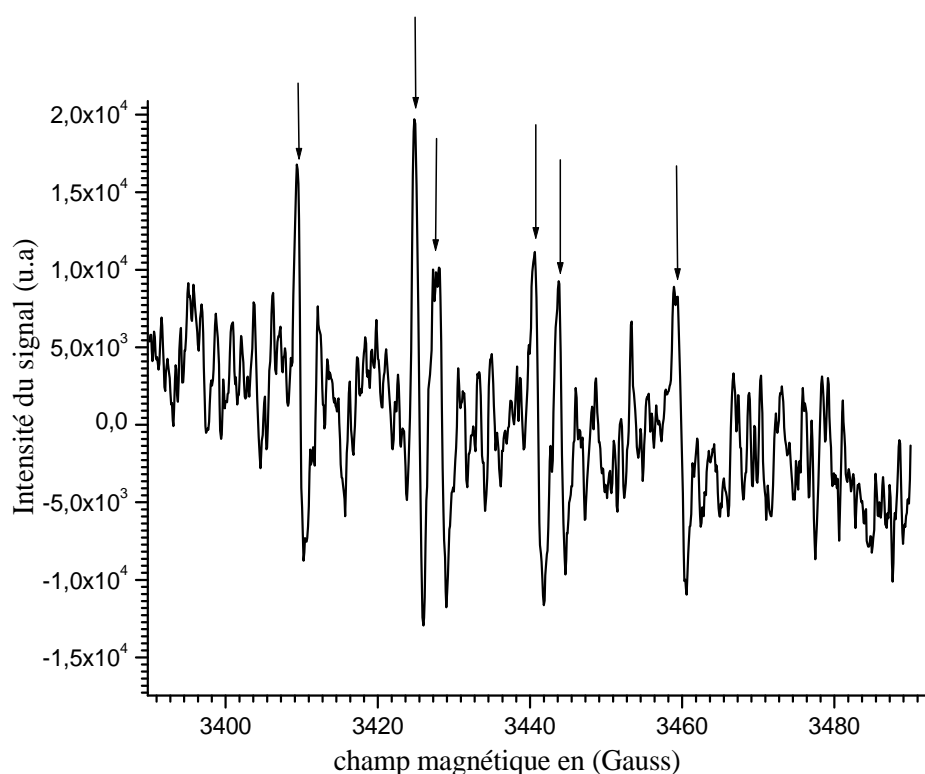


Nous présentons en détail les différents signaux obtenus par RPE lors de l'irradiation en modifiant différents paramètres tels que la longueur d'onde d'excitation, le pH de la solution ainsi que la concentration en oxygène.

A-6-1- Irradiation de la solution de FeCitrates à  $\lambda > 345$  nm

L'excitation de la solution de FeCitrates ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) à  $\lambda \geq 345$  nm a été effectuée en présence de DMPO ( $8,8 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) à pH égal à 3,0 ou 6,0 en milieu aéré ou désaéré.

En milieu aéré, après quelques minutes d'irradiation nous observons la présence d'un faible signal, triplet dédoublé avec des constantes de couplage avec l'azote égal à  $a_N = 15,5$  G et le couplage avec l'hydrogène égal à  $a_H = 18,4$  G (**figure V.9**). Comme nous l'avons indiqué précédemment (chapitre FeNTA) ce signal correspond à un radical du type  $\text{RCO}_2^\bullet$  piégé par le DMPO.



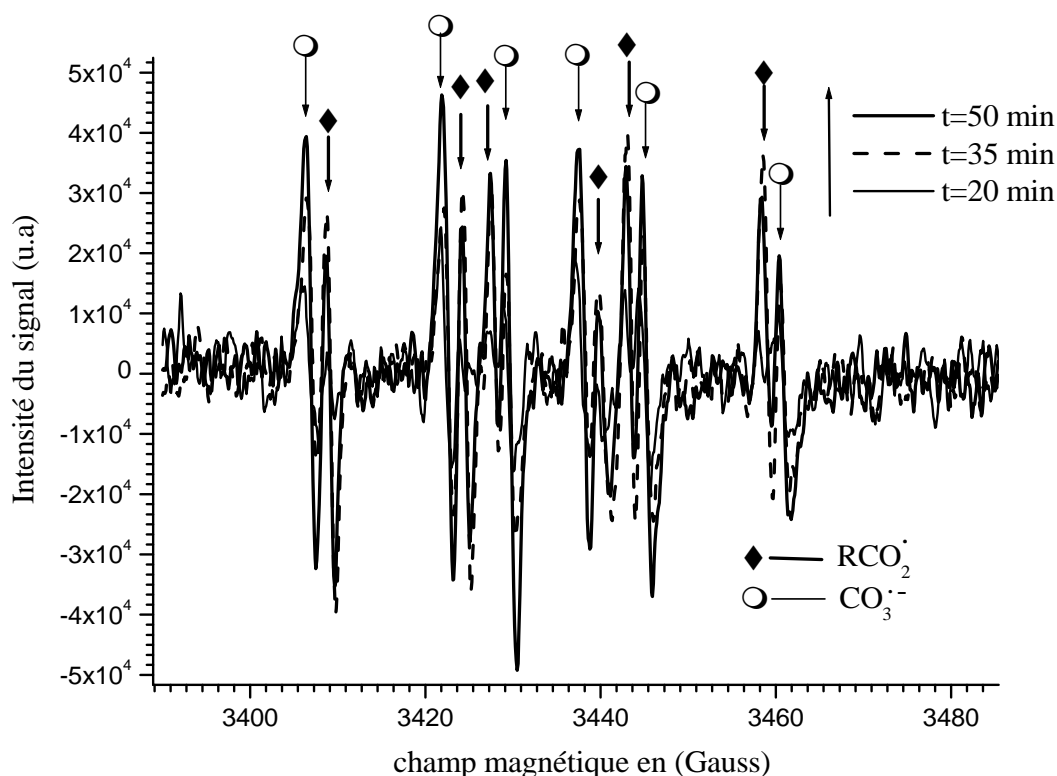
**Figure V.9 :** Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation (30 minutes) de la solution de FeCitrates  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $\lambda \geq 345$  nm en milieu aéré, à pH = 3,0 et en présence de DMPO.

A pH = 6,0 le même signal mais plus faible est obtenu. L'absence d'oxygène ne modifie pas le signal de façon significative.

A-6-2-Irradiation de la solution de FeCitrate à  $\lambda > 300$  nm

- En présence d'oxygène :

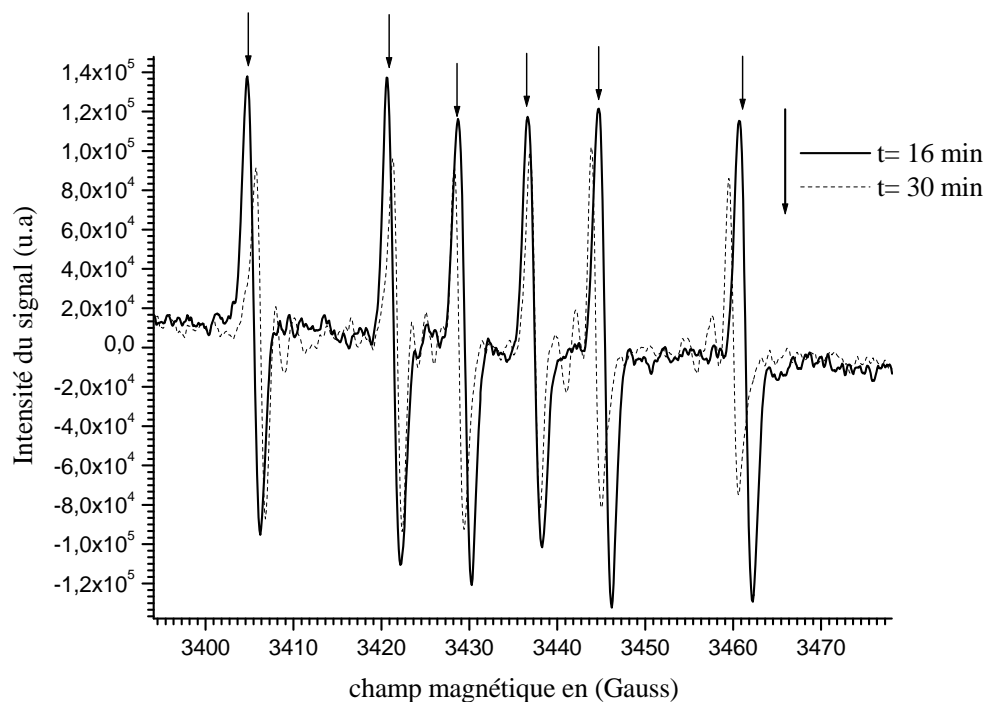
De la même façon, nous avons irradié une solution de FeCitrate ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) à  $\lambda \geq 300$  nm en présence de DMPO. Lors de l'irradiation à pH égal à 3,0 en milieu aéré, nous notons la présence d'un mélange de deux signaux à 6 pics. L'un des signaux à 6 pics correspond à l'adduit DMPO avec un radical  $\text{RCO}_2^\bullet$  avec des constantes de couplage ( $a_N = 15,6$  G et  $a_H = 18,8$  G). L'autre signal correspond à l'adduit DMPO avec un radical du type  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  avec une constante de couplage avec l'azote  $a_N = 15,7$  G et le couplage avec l'hydrogène est égal à  $a_H = 23$  G (*figure V.10*).



**Figure V.10 :** Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation d'une solution de FeCitrate  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $\lambda \geq 300$  nm, en milieu aéré, à pH = 3,0, et en présence de DMPO.

A pH = 3,0 est en milieu désaéré nous observons les mêmes types de signaux, mais d'intensité beaucoup plus faible donc assez difficile à caractériser de manière certaine.

Lorsque le pH est égal à 6,0, nous n'observons pas le signal correspondant à l'adduit DMPO avec un radical  $\text{RCO}_2^\bullet$ , mais uniquement la présence du signal correspondant à l'adduit avec  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Les constantes de couplage sont identiques à celles notées précédemment ( $a_N = 15,7$  G et  $a_H = 23$  G) (*figure V.11*).



**Figure V.11 :** Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation de solution de FeCitrate  $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $\lambda \geq 300$  nm, en milieu aéré, à pH = 6,0 et en présence de DMPO.

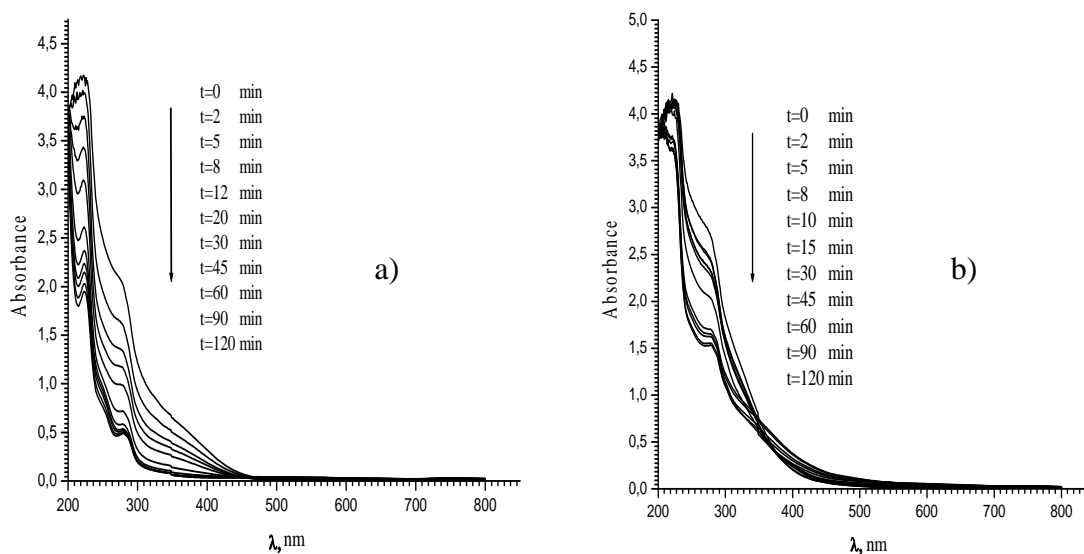
En milieu désaéré et à pH = 6,0, nous obtenons dès le début un faible signal correspondant à la présence de  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Cependant ce signal disparaît très rapidement sous irradiation contrairement à la même expérience réalisée en milieu aéré où le signal correspondant à  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  reste pratiquement stable ou augmente sous irradiation. Cette observation est certainement due à la présence de trace d'oxygène dans la solution au début de l'irradiation. En effet, il est très difficile de dégazer parfaitement la solution qui est introduite dans la cellule RPE d'épaisseur 0,1mm. Au bout de quelques minutes d'irradiation plus aucun signal n'est observé par RPE.



**B-Dégradation du 4-CP photoinduite par le complexe FeCitrate sous irradiation.**

Dans cette partie, nous avons voulu étudier l'impact du couple FeCitrate-irradiation sur le devenir du 4-CP en solution aqueuse en fonction de plusieurs paramètres tels que la concentration, l'oxygène, le pH, la longueur d'onde d'irradiation et la présence ou non d'isopropanol. Ces expériences nous ont permis de proposer à la fin du chapitre un mécanisme réactionnel de dégradation du 4-CP photoinduite par le FeCitrate.

Avant de commencer les études sous irradiation, nous avons vérifié le vieillissement de la solution de FeCitrate et 4-CP à température ambiante et à l'obscurité dans la gamme de pH compris entre 2,0 et 6,0. Au cours de ces vérifications nous n'avons pas noté d'évolution spectrale du mélange FeCitrate / 4-CP. Il n'y a aucune modification et interaction entre ces deux composés en solution aqueuse en absence de lumière.

**B-1-Irradiation monochromatique à 365 nm**

**Figure V.12 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeCitrate/ 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  -  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH = 3,0 ; b) pH = 6,0 ;  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (monochromateur), solution aérée.

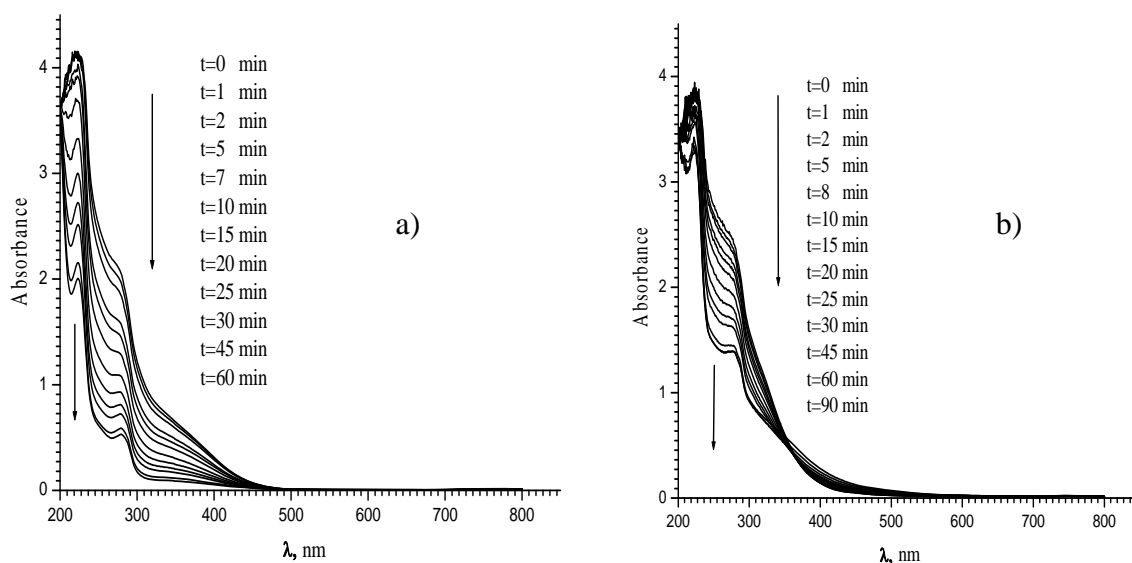
Des mélanges aérés FeCitrate/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été irradiés avec un monochromateur 365 nm à deux pH (3,0 et 6,0). La **figure V.12** montre une évolution spectrale très importante en fonction du temps d'irradiation. Nous observons une diminution

importante de la densité optique entre 200 et 300 nm correspondant à la fois aux transformations du complexe de FeCitrate et du 4-CP. Cette évolution de la densité optique est plus marquée à pH égal 3,0 par rapport au pH égal 6,0. Une légère augmentation de l'absorption dans le domaine du visible est observée à pH égal 6,0.

### B-2-Irradiation monochromatique à 313 nm

De la même façon qu'à 365 nm, nous avons réalisé des irradiations du mélange FeCitrate/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) au monochromateur à 313 nm à deux pH (3,0 et 6,0). Les spectres UV-visible en fonction du temps d'irradiation sont représentés sur la **figure V.13**.

Au cours de l'irradiation, nous observons les mêmes évolutions spectrales qu'à 365 nm avec cependant une diminution de l'absorption plus rapide à 313 nm par rapport à 365 nm.



**Figure V.13 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeCitrate / 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation ; a) pH=3,0 ; b) pH=6,0 ;  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur), solution aérée.

### ***B-3-Rendements quantiques de disparition du 4-chlorophénol et du FeCitrate, et de formation du fer(II)***

#### **B-3-1-Effet du pH**

Dans cette partie, les rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeCitrate ainsi que de formation du fer(II) ont été calculés pour des solutions FeCitrate/4-CP ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) à deux pH (3,0 et 6,0) à 365 nm dans un milieu aéré. Les valeurs des rendements quantiques sont reportées dans le **tableau V.6**.

pH	3,0	6,0
4-CP	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$
FeCitrate	0,49	0,19
Fe(II)	0,41	0,15

**Tableau V.6** : Rendements quantiques de disparition du 4-CP et du FeCitrate et de formation du fer(II) en fonction du pH.  $[FeCitrate] = 3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $[4-CP] = 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>;  $\lambda_{excitation} = 365$  nm ; solution aérée.

Comme le montre les valeurs du **tableau V.6**, nous n'avons pas noté d'effet du pH sur la disparition du 4-chlorophénol  $\Phi_{4-CP}$ . Les pH 3,0 ou 6,0 ne semblent pas avoir d'effet sur la disparition du 4-CP. Par contre, pour la disparition du FeCitrate et la formation du fer(II), les rendements quantiques augmentent fortement lorsque le pH de la solution diminue de 6,0 à 3,0. Pour ces deux rendements quantiques nous avons retrouvé le même effet de pH qu'en absence de 4-CP avec cependant des valeurs de rendements quantiques un peu plus élevées en présence de 4-CP (cf. discussion finale).

#### **B-3-2-Effet de la concentration en oxygène**

L'effet d'oxygène a été étudié sous irradiation monochromatique à 365 nm d'un mélange FeCitrate/4-CP ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) pour deux pH 3,0 et 6,0, en milieu aéré

et en milieu désaéré (bullage d'argon). Les résultats sont rassemblés dans le **tableau V.7** suivant :

pH	conditions	[O <sub>2</sub> ], mol.L <sup>-1</sup>	$\phi_{4\text{-CP}}$
3,0	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-2}$
	Solution désaérée	$< 10^{-5}$	$6 \times 10^{-4}$
6,0	Solution aérée	$2,84 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-2}$
	Solution désaérée	$< 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$

**Tableau V.7 :** Rendements quantiques de disparition du 4-CP en fonction de la concentration en oxygène.

Une forte inhibition de la dégradation du 4-CP, de l'ordre de 95 à 98 %, est observée lorsque l'on travaille dans un milieu désaéré. Les faibles valeurs de rendement quantique trouvées dans la solution désaérée sont certainement dues à des traces d'oxygène encore en solution. Ces résultats montrent que l'oxygène est un paramètre indispensable dans le processus de dégradation du 4-CP photoinduit par le complexe de FeCitrato.

### B-3-3-Effet de la longueur d'onde d'irradiation

L'effet de la longueur d'onde d'excitation d'un mélange FeCitrato/4-CP ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) a été étudié à deux longueurs d'onde 365 et 313 nm. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

pH	$\lambda_{\text{excitation}}$ , nm	$\phi_{4\text{-CP}}$
3,0	365	$2,6 \times 10^{-2}$
	313	$4,2 \times 10^{-2}$
6,0	365	$2,5 \times 10^{-2}$
	313	$4,5 \times 10^{-2}$

**Tableau V.8 :** Rendements quantiques de disparition du 4-CP en fonction de la longueur d'onde (milieu aéré),  $[\text{FeCitrato}] = 3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $[4\text{-CP}] = 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Quel que soit le pH de la solution, le rendement quantique de dégradation du 4-CP ( $\Phi_{4\text{-CP}}$ ) augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Ceci est en accord avec les résultats

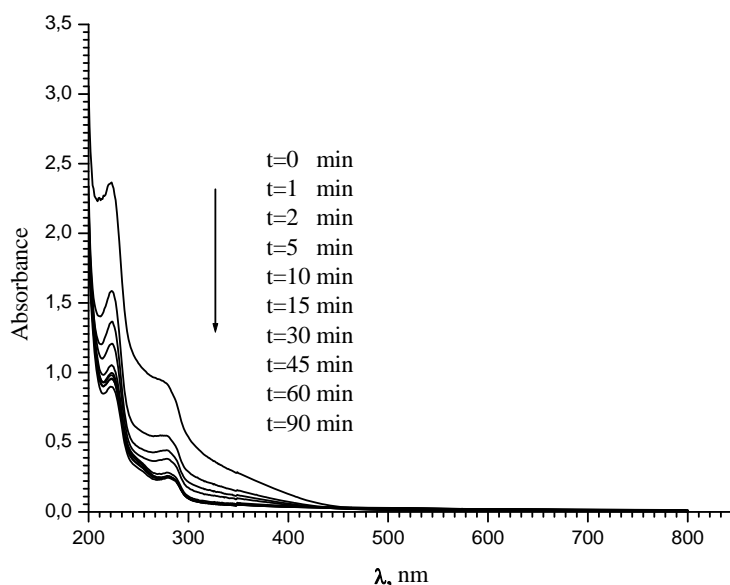
trouvés précédemment lors de l'étude du complexe FeCitrates seul en solution. Cet effet de longueur d'onde est très classique lorsque nous travaillons avec des complexes de fer.

Par RPE nous avons montré que la nature du radical formé dépend de la longueur d'onde d'excitation du complexe. A plus courtes longueurs d'onde nous observons la formation du radical  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  alors qu'à plus grandes longueurs d'onde  $\text{RCO}_2^{\bullet}$  a été mis en évidence.

#### ***B-4-Etude sous irradiation en enceinte à 365 nm du mélange FeCitrates / 4-CP***

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus lors de l'utilisation d'une enceinte cylindrique équipée de 3 lampes émettant principalement à 365 nm (93%). Le nombre de photons délivrés par ce système est environ d'un ordre de grandeur supérieur au nombre de photons délivrés sous irradiation monochromatique à 365 nm.

L'évolution sous irradiation du mélange FeCitrates/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 3,0) a été suivie en fonction du temps par spectrophotométrie UV-visible (**figure V.14**).



**Figure V.14 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange aéré de FeCitrates/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous excitation à 365 nm, pH = 3,0.

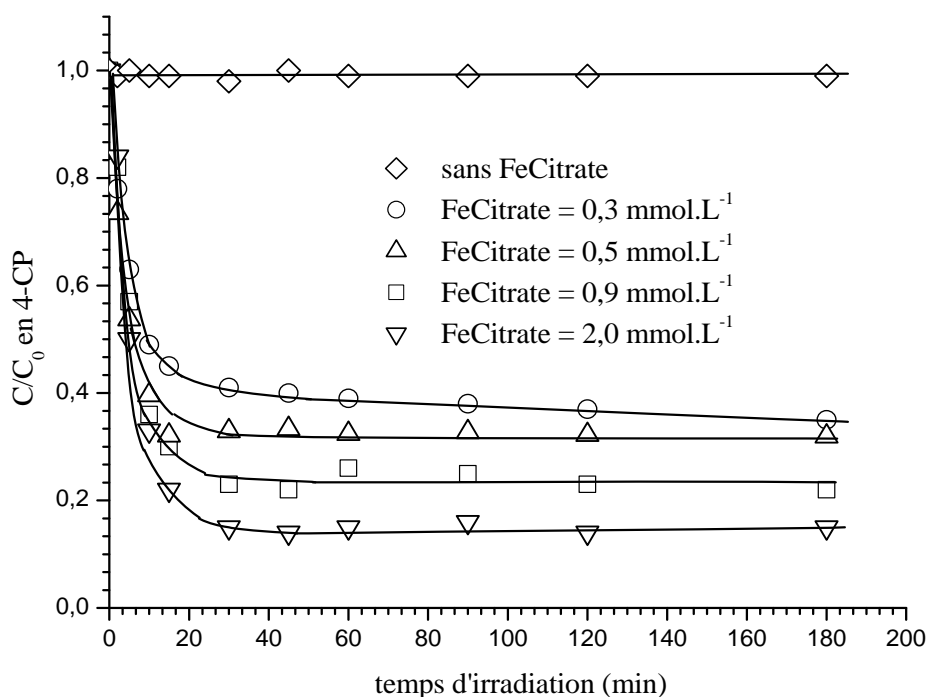
Au cours de l'irradiation, nous observons une diminution des bandes centrées à 224 et 280 nm caractéristiques de 4-CP. Cette évolution montre clairement la disparition de 4-CP

mais ne permet pas de l'évaluer de manière quantitative. La dégradation du 4-CP a donc été suivie par CLHP.

Pour cela, nous avons de nouveau étudié les différents paramètres qui peuvent influencer le processus de dégradation de 4-CP photoinduit par FeCitrate. De plus, nous avons suivi les photoproduits du 4-CP formés pendant l'irradiation.

#### B-4-1-Influence de la concentration en FeCitrate

L'effet de la concentration du FeCitrate sur la vitesse de dégradation du 4-CP a été étudié pour une concentration initiale de 4-CP  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et des concentrations du FeCitrate comprises entre  $3 \times 10^{-4}$  et  $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 3,0$ .



**Figure V.15 :** Disparition du 4-CP en fonction de la concentration initiale du complexe de FeCitrate,  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ; solution aérée.

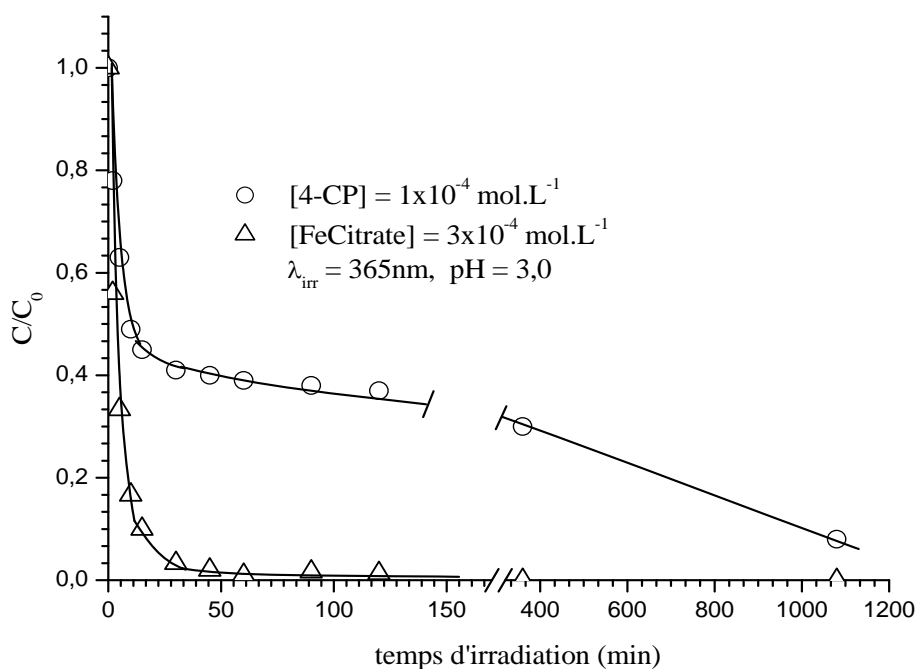
Sur la figure V.15, nous avons également représenté l'évolution de la concentration du 4-CP en absence de FeCitrate. Dans ce cas là aucune dégradation de 4-CP au cours de l'irradiation est observée. En présence de FeCitrate, nous observons une disparition de 4-CP très rapide dès le début de l'irradiation. Cette vitesse de disparition diminue fortement après

20 minutes d'irradiation, correspondant grossièrement à la disparition de 90% de FeCitrates, pour atteindre un pseudo plateau en 4-CP. Le pourcentage de dégradation de 4-CP au plateau est d'autant plus fort que la concentration initiale de FeCitrates est plus importante.

#### B-4-2-Irradiation du mélange FeCitrates / 4-CP pour de plus longs temps d'irradiation

L'irradiation prolongée d'un mélange de FeCitrates ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été réalisée en solution aérée à pH 3,0.

Lors de l'irradiation, nous avons noté la disparition totale du complexe FeCitrates, après 50 minutes d'irradiation. En revanche, la dégradation du 4-CP n'est pas totale, dans le même temps, seulement 60 % de disparition de 4-CP est observée. Il est à noter que la décroissance rapide de la concentration en 4-CP semble directement corrélée à la disparition totale de FeCitrates. Pour des temps plus longs d'irradiation et malgré l'absence de complexe, la disparition de 4-CP continue plus lentement jusqu'à sa complète disparition.

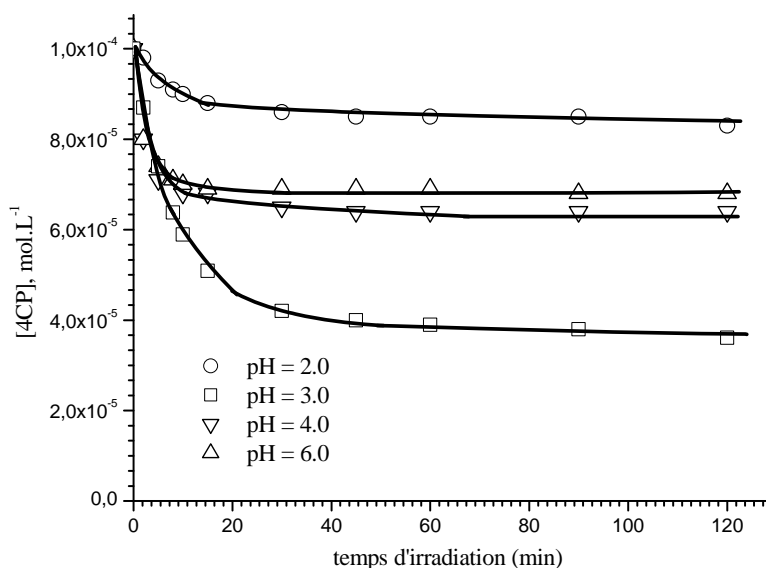


**Figure V.16 :** Disparition du 4-CP et du complexe de FeCitrates en fonction du temps d'irradiation. [FeCitrates] =  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; [4-CP] =  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ; pH = 3,0; solution aérée.

Ce résultat montre que d'autres espèces présentes en solution sont capables de continuer le processus de dégradation du 4-CP. Le fer libéré en solution après la décomposition photochimique du complexe est certainement responsable de cette dégradation de 4-CP à travers le cycle photochimique fer(III)/fer(II) qui peut s'instaurer dans la solution conduisant à la formation en continue de radicaux hydroxyle (*Poulain et al., 2003*).

#### B-4-3- Effet du pH

Des mélanges aérés FeCitrate / 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été irradiés à différents pH. Les cinétiques de disparition de 4-CP sont reproduites sur la *figure V.17* :



**Figure V.17** : Cinétiques de disparition du 4-CP dans des solutions de  $[\text{FeCitrate}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à différents pH ( $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ ), solution aérée.

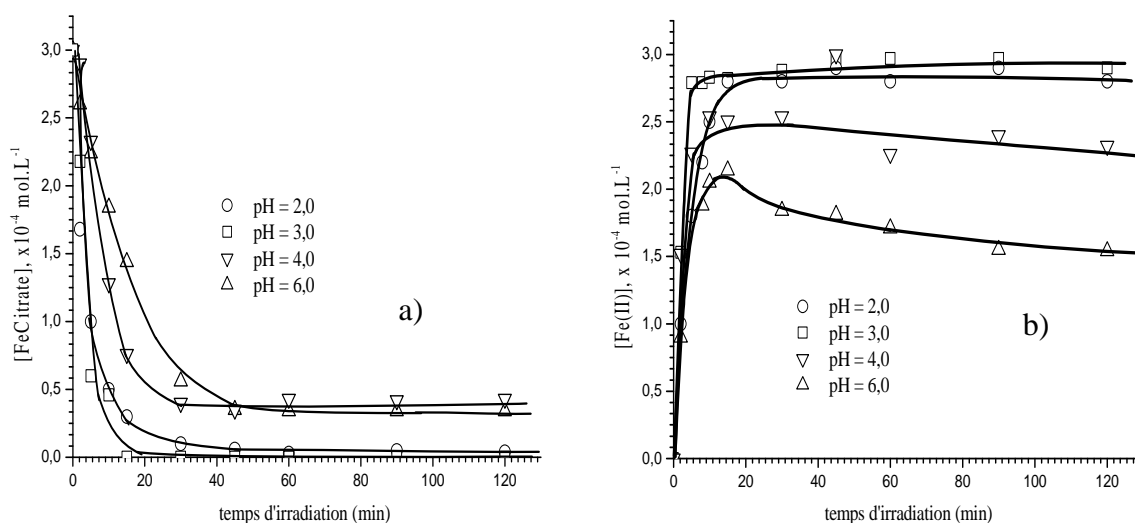
A partir des quatre pH étudiés, nous avons remarqué que la disparition du 4-CP dépend fortement du pH de la solution. La disparition de 4-CP est la plus forte à pH 3,0 où l'on obtient 60% de dégradation au bout de 50 minutes d'irradiation. Cette dégradation du 4-CP n'est plus que d'environ 30–35% pour des pH initiaux égaux à 4,0 et 6,0 alors que pour le pH 2,0 la disparition de 4-CP ne représente que 10% après 50 minutes d'irradiation. Pour les pH de 3,0 à 6,0 on retrouve un effet du pH analogue à celui observé pour la dégradation du complexe FeCitrate (*cf. figure 18a*). Le résultat obtenu à pH 2,0, faible dégradation du 4-CP et disparition très rapide du complexe, est plus difficile à expliquer. Nous pouvons cependant



remarquer que la forme du complexe FeCitrate majoritaire à ce pH (FeCit) disparaît très rapidement photochimiquement mais ne semble pas produire d'espèce suffisamment active pour dégrader le 4-CP.

Simultanément, nous avons suivi les cinétiques de disparition du FeCitrate et de formation du fer(II) dans les mêmes conditions expérimentales. Les cinétiques de disparition de FeCitrate ainsi que la formation du fer(II) sont présentées sur la **figure V.18**.

Comme le montre la **figure V.18 (a)**, la disparition du complexe est plus rapide et totale dans la gamme de pH compris entre 2,0 et 3,0 par rapport aux pH compris entre 4,0 et 6,0 où le complexe ne disparaît pas de nouveau complètement après 120 minutes d'irradiation. Une explication semblable au système avec FeNTA peut être avancée, à savoir la complexation par un photoproduit du fer(III) ou du fer(II) conduisant à un complexe de temps de rétention et de caractéristiques spectrales similaires. De plus, nous pouvons remarquer que la vitesse de disparition du FeCitrate augmente lorsque pH diminue de 6,0 à 3,0.



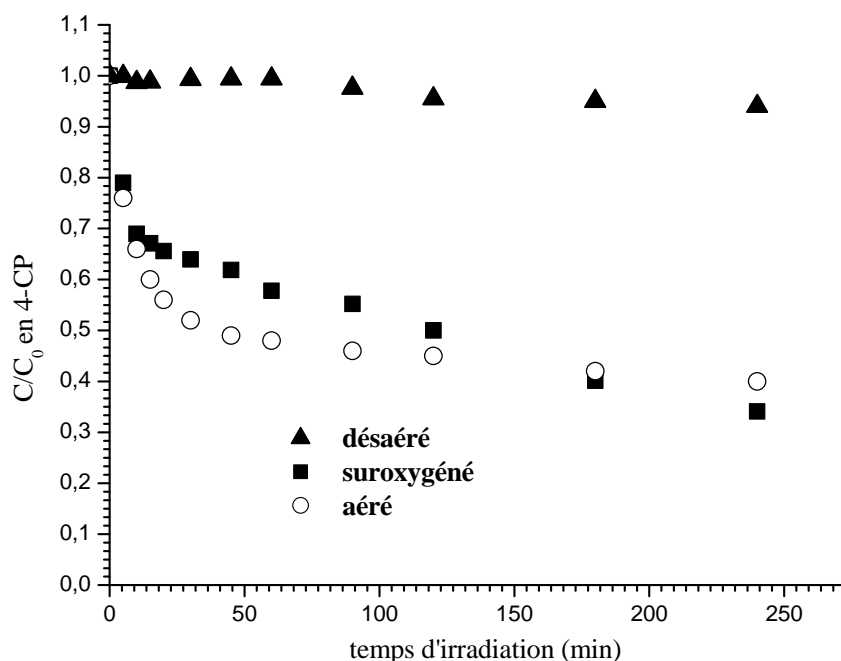
**Figure V.18** : Disparition du complexe de FeCitrate (a) et formation du fer(II) (b) en fonction du pH initial de la solution :  $[\text{FeCitrate}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ .

Sur la **figure V.18 (b)** nous notons une formation importante de fer(II) au cours de l'irradiation. La formation du fer(II) est rapide en début d'irradiation puis elle ralentit et

atteint un pseudo plateau quel que soit le pH de la solution. Il faut remarquer que pour des pH compris entre 2,0 et 3,0 la concentration de fer(II) au plateau est pratiquement égale à la concentration de complexe de FeCitrates présent initialement dans le mélange. Par contre, dans la gamme de pH compris entre 4,0 et 6,0 la concentration de fer(II) au pseudo plateau est plus faible. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'une partie du fer(II) se réoxyde en fer(III) avec l'oxygène dissous plus facilement aux pH plus élevés. On peut noter une bonne similitude entre la dégradation du FeCitrates et la production du fer(II).

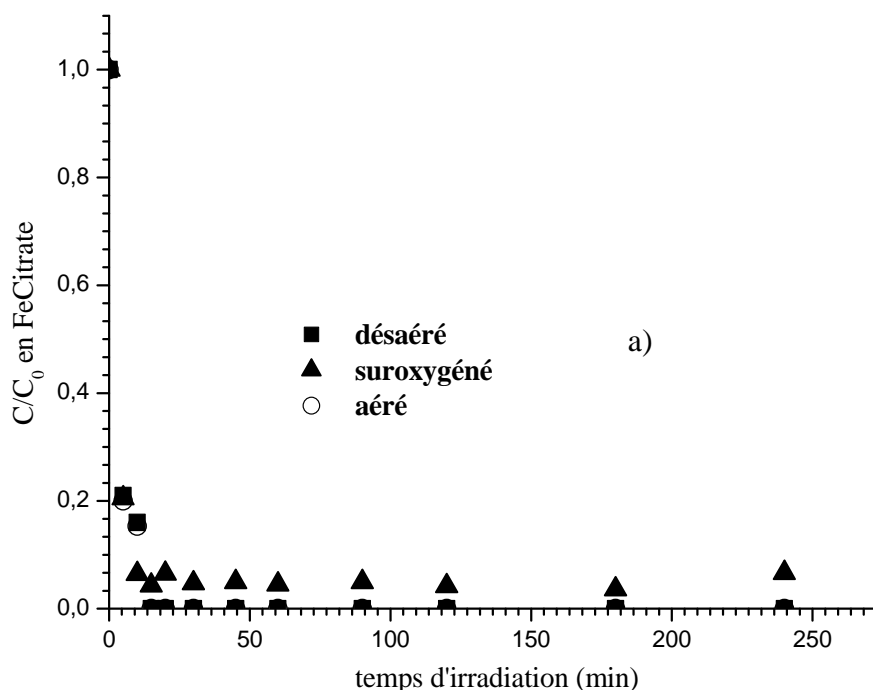
#### B-4-4- Effet de la concentration en oxygène

Des mélanges de FeCitrates et 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été irradiés à 365 nm en présence ou en absence d'oxygène ainsi que dans une solution suroxygénée. Le pH initial de la solution est égal à 3,0. Les courbes présentées sur la **figure V.19** montrent que la disparition du 4-CP est aussi rapide en milieu suroxygéné qu'en milieu aéré. Par contre, en milieu désaéré nous observons une quasi-inhibition de la disparition du 4-CP.



**Figure V.19 :** Evolution de la concentration en 4-CP sous irradiation dans un mélange :  $[\text{FeCitrates}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ , en fonction de la concentration en oxygène.

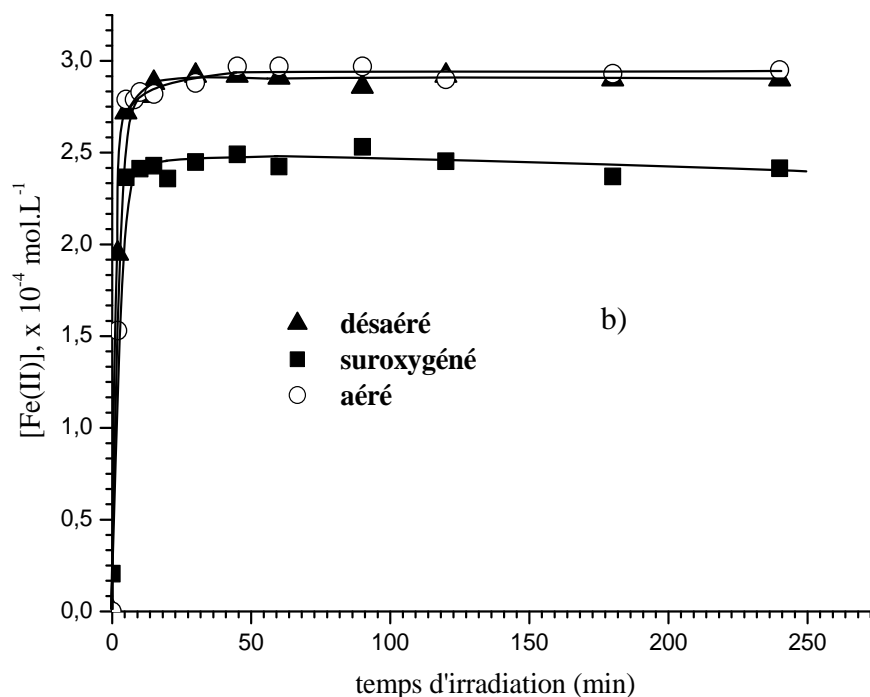
Parallèlement, nous avons également suivi la disparition du FeCitrates et la formation du fer(II) dans les mêmes conditions expérimentales. Comme le montre la **figure V.20(a)**, la disparition de FeCitrates est rapide quelle que soit la concentration d'oxygène en solution et est totale après 20 minutes d'irradiation. En milieu suroxygéné la disparition du complexe n'est pas tout à fait totale. Ce résultat peut être dû de nouveau à la formation de complexes de fer(III) conduisant à un complexe de temps de rétention et de caractéristiques spectrales similaires.



**Figure V.20 (a):** Cinétiques de disparition du FeCitrates sous irradiation en fonction de la concentration en oxygène,  $[FeCitrates] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $pH = 3,0$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ .

La formation de fer(II) est très rapide dès le début puis elle ralentit fortement pour atteindre un plateau (**figure V.20(b)**). En solution aérée et désaérée la valeur du plateau en fer(II) correspond pratiquement à la concentration initiale de complexe FeCitrates ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). En revanche, pour la solution suroxygénée, la concentration en fer(II) au plateau est plus faible ( $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), ce qui peut être expliqué par un apport d'oxygène continu et donc une vitesse d'oxydation du fer(II) plus importante. Nous avons également étudié l'effet d'oxygène pour les mêmes solutions mais à différents pH (2,0, 4,0 et 6,0) et

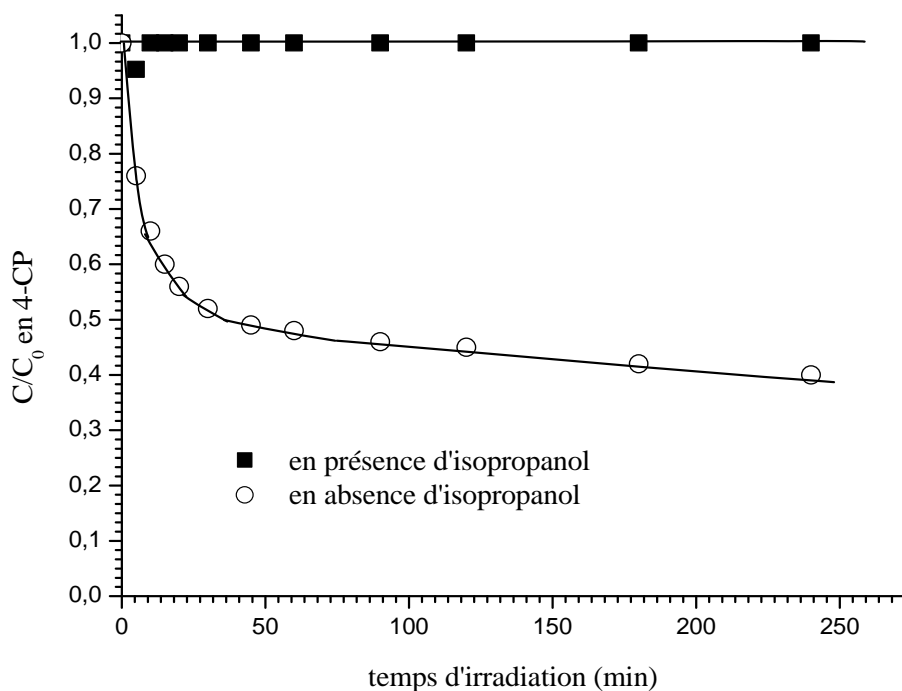
nous avons observé exactement les mêmes effets d'oxygène sur l'évolution des concentrations en 4-CP, FeCitrate et fer(II).



**Figure V.20 (b) :** Cinétiques de formation du fer(II) sous irradiation en fonction de la concentration en oxygène,  $[FeCitrate] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $pH = 3,0$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ .

#### B-4-5-Effet de l'isopropanol

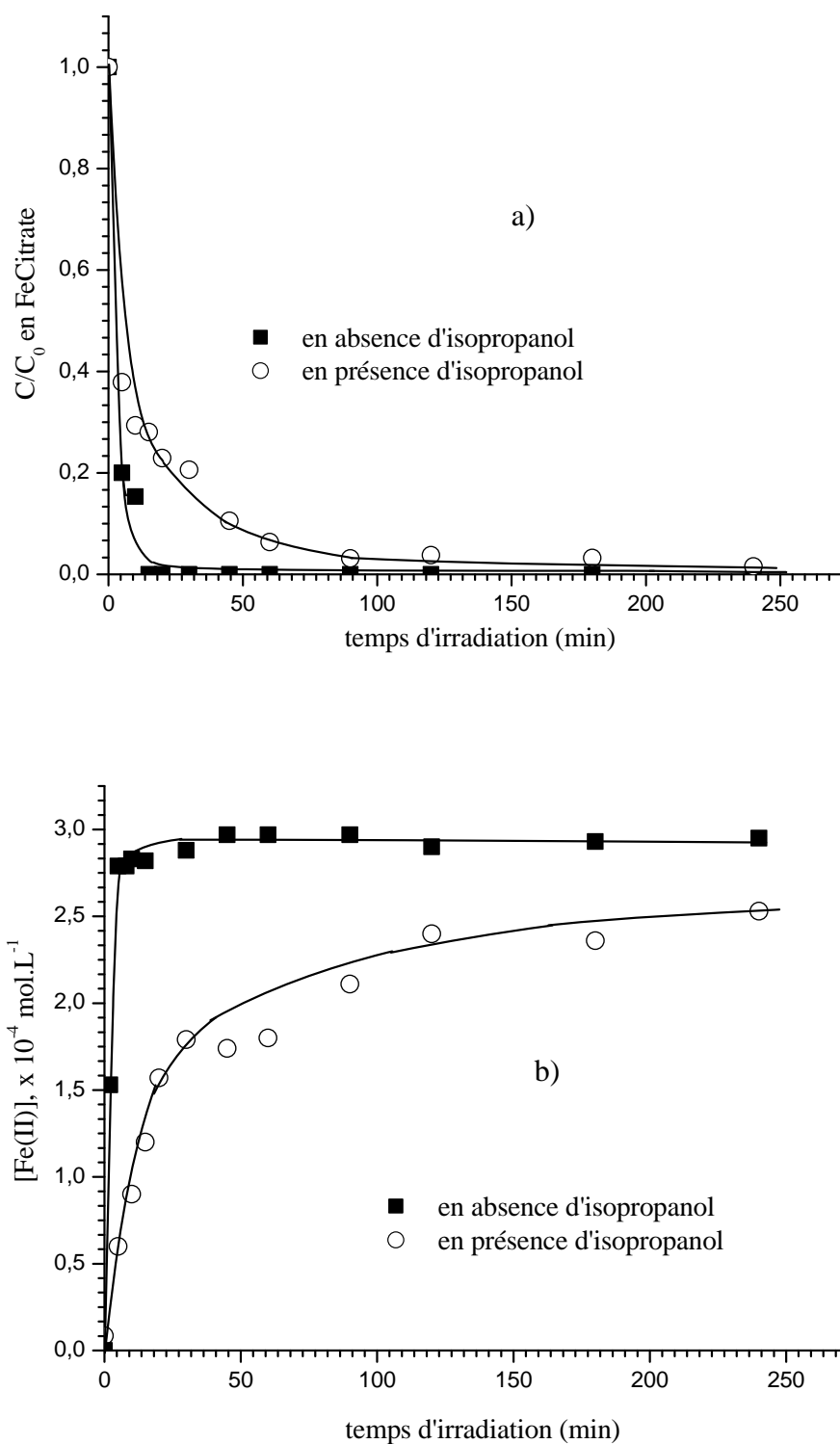
Lors de l'irradiation à 365 nm du mélange FeCitrate/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), la présence de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  d'isopropanol inhibe totalement la dégradation du 4-CP (**figure V.21**). Ce résultat montre que la dégradation de 4-CP photoinduite par FeCitrate est très majoritairement due aux radicaux hydroxyles.



**Figure V.21 :** Cinétique de disparition du 4-CP en présence et en absence d'isopropanol ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $[\text{FeCitrate}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{4-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ;  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

En ce qui concerne la disparition du complexe FeCitrate nous avons noté un effet de l'isopropanol (**figure V.22a**). En effet, la disparition de FeCitrate est légèrement retardée en présence d'isopropanol. Ce résultat montre que dans ces conditions de travail les espèces radicalaires formées, via le processus photoredox impliquant le complexe, réagissent également sur le complexe lui-même pour le dégrader.

La formation du fer(II) en fonction du temps d'irradiation est fortement diminuée en présence d'isopropanol. Nous obtenons environ de  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en 240 min d'irradiation alors qu'en milieu oxygéné nous avons la concentration de fer(II) au plateau qui est quasiment égale à la concentration initiale de FeCitrate, au bout de 20 minutes d'irradiation (**figure V.22b**).



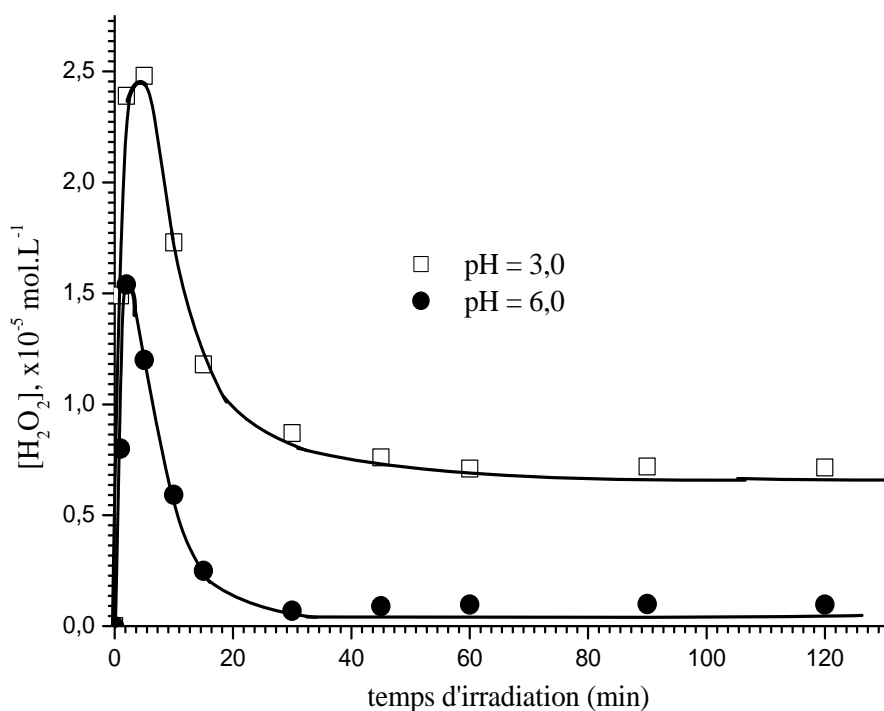
**Figure V.22 :** Effet de l'isopropanol sur la disparition de FeCitrate (a) et la formation du fer(II)(b) sous irradiation dans le mélange  $[FeCitrate] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $pH = 3,0$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ .

Ces deux résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'isopropanol piège rapidement le premier radical  $\text{HO}^\bullet$  formé et cela empêche donc sa réaction sur l'acide citrique libéré ou sur une autre molécule de complexe. Donc dans le premier cas, la disparition du complexe sera un peu plus lente car sa dégradation via le radical hydroxyle est rendue impossible par l'ajout d'isopropanol. Dans le deuxième cas, on retrouve l'effet potentiel d'agents complexants du fer(III) joué par des photoproduits de l'acide citrique : la réoxydation du fer(II) en fer(III) sera favorisée et diminuera la vitesse de formation du fer(II).

Il faut noter que l'effet de l'isopropanol a été également observé pour les autres mélanges de FeCitrate/4-CP aux différentes valeurs de pH sous irradiation à 365 nm.

#### B-4-6-Mise en évidence du radical $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ via la formation de $\text{H}_2\text{O}_2$

En présence de superoxyde dismutase, l'irradiation à 365 nm du mélange de FeCitrate et 4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en milieu aéré conduit à la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Comme le montre la **figure V.23**, la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est très rapide au début de l'irradiation quel que soit le pH initial de la solution. La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  atteint un maximum au bout de quelques minutes d'irradiation, égal à  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH 3,0 alors qu'il est d'environ  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  lorsque le pH est égal à 6,0. Ensuite, nous remarquons une diminution importante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec une concentration toujours supérieure à pH 3,0 par rapport à pH 6,0.



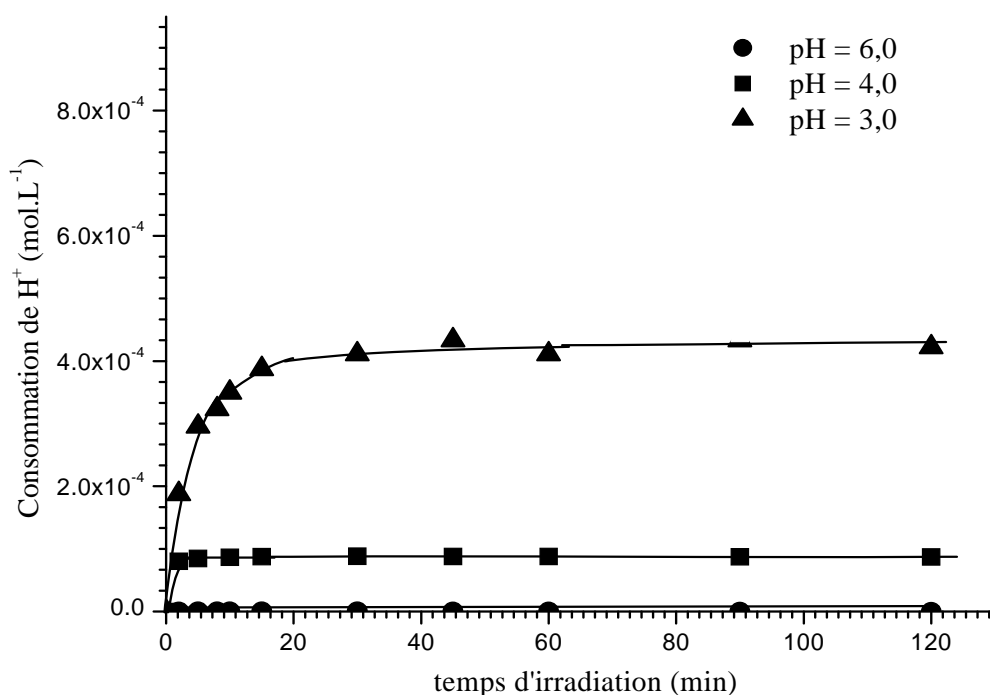
**Figure V.23 :** Cinétique de formation de  $H_2O_2$  au cours de l'irradiation du 4-CP et du complexe de FeCitrate en présence de la superoxyde dismutase (SOD) :  $[FeCitrate] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; milieu aéré ;  $\lambda_{excitation} = 365 \text{ nm}$ .

Ce résultat met en avant la formation rapide du radical  $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$  lors du processus photoredox mis en jeu dans le complexe FeCitrate.

#### B-4-6-Consommation de $H_3O^+$

Nous avons également suivi la consommation de  $H_3O^+$  lors de l'irradiation du mélange de FeCitrate/4-CP à 365 nm en milieu aéré à différents pH. La **figure V.24** montre que la consommation de  $H_3O^+$  augmente lorsque le pH initial de la solution augmente de 2,0 à 6,0.





**Figure V.24 :** Consommation de  $H_3O^+$  au cours de l'irradiation du mélange 4-CP/FeCitrate à différents pH initiaux,  $[FeCitrate] = 3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 365 nm$ ; milieu aéré.

Le pH (après 120 minutes d'irradiation) passe de 2,0 à 2,2, de 3,0 à 3,30 et de 4,0 à 5,70. Il reste stable pour une solution dont le pH initial est égal à 6,0.

### B-5-Identification des photoproduits et mécanisme de dégradation

#### B-5-1-Identification des photoproduits

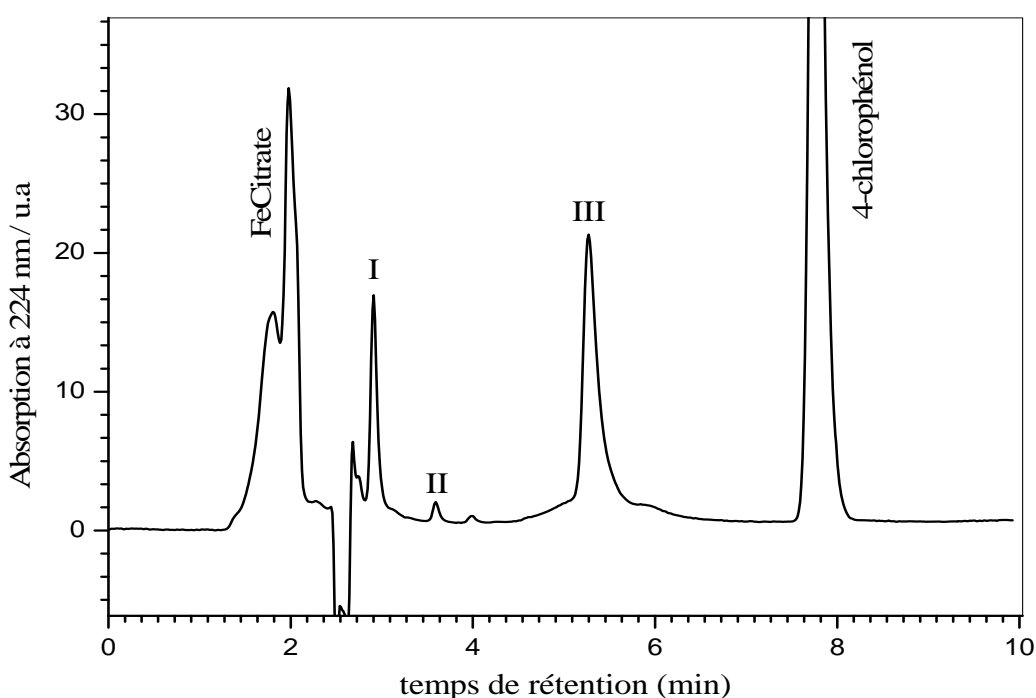
Sur la **figure V.25**, nous avons représenté le chromatogramme d'un mélange de FeCitrate/4-CP ( $3 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ ) irradié à 365 nm pendant 60 minutes en milieu aéré.

Nous notons la présence de trois pics plus importants et bien séparés en plus de ceux correspondant au 4-CP et au complexe FeCitrate. Les produits correspondant aux pics I, II et

III ont été identifiés par comparaison avec les échantillons authentiques disponibles commercialement :

- I) hydroquinone ( $t_{\text{rét}} = 2,9$  minutes)
- II) benzoquinone ( $t_{\text{rét}} = 3,6$  minutes)
- III) 4-chlorocatéchol ( $t_{\text{rét}} = 5,2$  minutes)

Il faut noter que les photoproduits sont les mêmes quelles que soient les conditions expérimentales : pH initial, longueur d'onde d'irradiation (365 ou 313 nm).



**Figure V.25 :** Chromatogramme CHLP d'un mélange de FeCitrate/4-CP irradié 60 minutes.  $[FeCitrate] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4-CP] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$  en présence d'oxygène. Conditions d'élution : 40 % eau-60 % MeOH,  $1 \text{ mL.min}^{-1}$ .

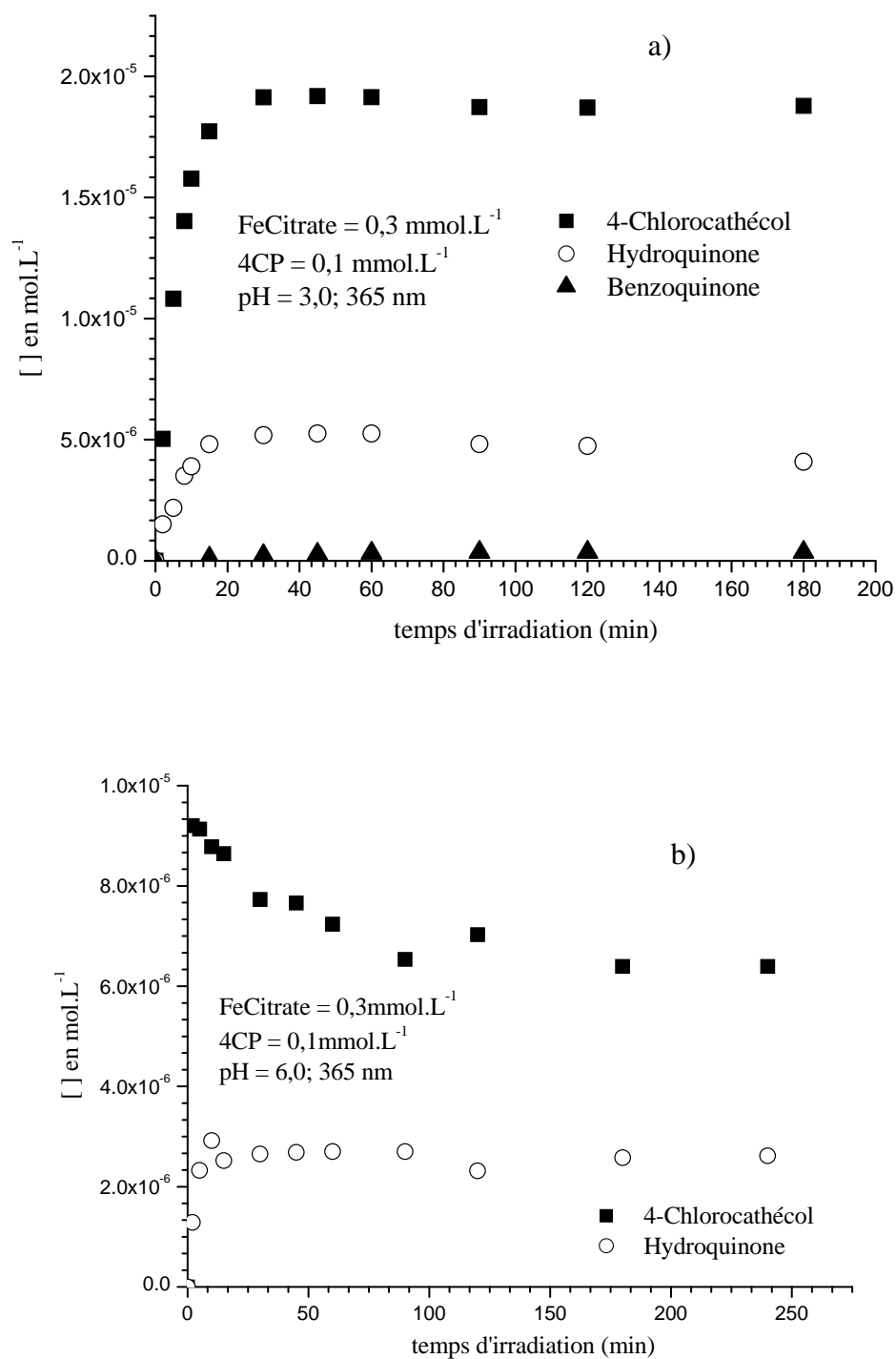
Connaissant les trois photoproduits et possédant les authentiques, nous avons évalué les rendements chimiques de formation de ces trois photoproduits en milieu aéré par rapport à la disparition de 4-CP pour des solutions irradiées 45 minutes à 365 nm ( $5,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de disparition de 4-CP). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Nom du photoproduit	Rendement chimique par rapport à 4-CP disparu	
	pH = 3,0	pH = 6,0
4-chlorocathécol	32%	26%
Hydroquinone	9%	9%
Benzoquinone	0,5%	0%

**Tableau V.9 :** Rendements chimiques de formation des photoproduits ( $t_{irr} = 45$  minutes).

Le photoproduit le plus abondant est le 4-chlorocatéchol de 26 à 32 %, suivi de l'hydroquinone environ 9 %. La benzoquinone n'est présente que sous forme de traces à pH = 3,0, nous n'avons pas observé de benzoquinone à pH = 6,0. Cependant, le bilan chimique général est faible quel que soit le pH initial de la solution 35 à 41 % par rapport à la dégradation de 4-CP en 45 minutes d'irradiation. Ce faible bilan chimique obtenu avec le mélange FeCitrato / 4-CP est très proche de celui obtenu dans le système précédent FeNTA / 4-CP. Il peut être attribué à une ouverture rapide du noyau aromatique qui conduit à des photoproduits non détectables en CLHP ou à la formation de complexes de fer avec des composés organiques formés lors de l'irradiation qui sont difficiles à séparer et à isoler par CLHP. Une partie de ces photoproduits sortent dans le pic avec le FeCitrato (*figure V.25*). Ces composés peuvent d'ailleurs biaiser les résultats concernant la disparition du FeCitrato en milieu faiblement acide.

Par ailleurs, nous avons suivi aussi les cinétiques de formation des trois photoproduits principaux au cours de l'irradiation du FeCitrato ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) en milieu aéré en fonction du pH. Les résultats sont représentés sur la *figure V.26 (a) et (b)*.



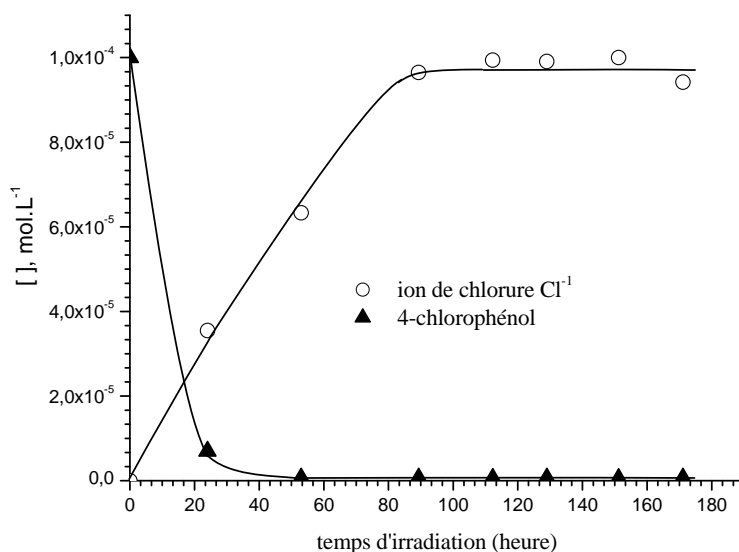
**Figure V.26 :** Cinétique de formation des photoproduits : Benzoquinone, Hydroquinone, et 4-chlorocatéchol sous irradiation du mélange :  $[\text{FeCitrate}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; a)  $\text{pH} = 3,0$  ; b)  $\text{pH} = 6,0$  ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ , en milieu aéré.

Comme le montre la **figure V.26**, les trois photoproduits sont formés dès le début de l'irradiation, leur concentration augmente rapidement pour atteindre ensuite une valeur stable. La quantité de photoproduits formés (4-chlorocathécol et hydroquinone) est 2 fois plus importante à pH = 3,0 par rapport à pH = 6,0. Ce résultat peut être corrélé avec le fait que la disparition de 4-CP est également plus rapide à pH 3,0 par rapport à pH 6,0. Pour de plus longs temps d'irradiation (une vingtaine d'heures), tous les photoproduits formés initialement ont complètement disparu.

#### B-5-2- Formation des ions chlorures $\text{Cl}^-$

Nous avons suivi la formation d'ions chlorure en solution aqueuse par chromatographie ionique au cours de l'irradiation.

Sur la **figure V.27**, nous présentons la cinétique de disparition du 4-CP ainsi que la cinétique de formation des ions chlorure au cours de l'irradiation à 365 nm du mélange de FeCitrate ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4-CP ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à pH = 3,0.



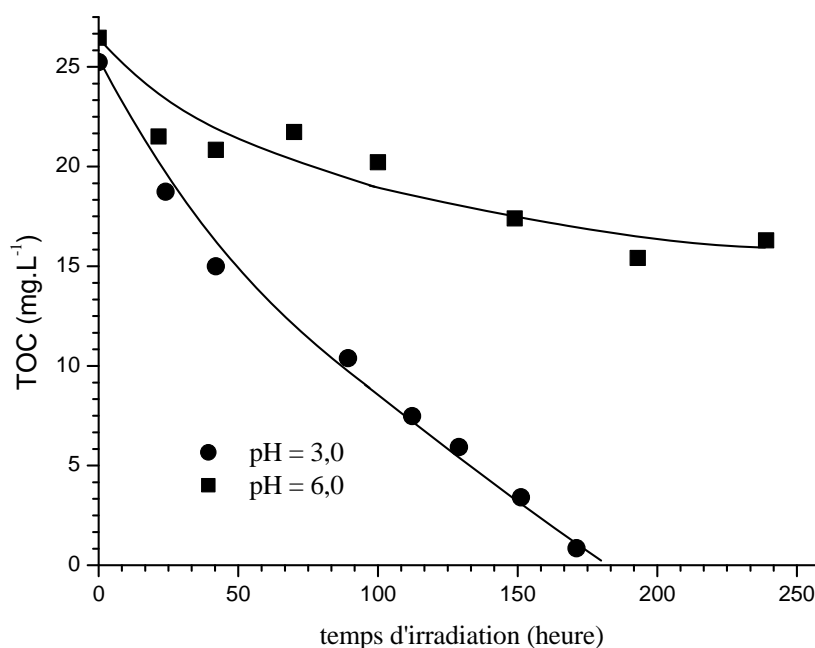
**Figure V.27 :** Disparition du 4-CP et formation des ions chlorures  $\text{Cl}^-$  lors de l'irradiation à 365 nm d'un mélange  $[\text{FeCitrate}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 3,0, solution aérée

Au cours de l'irradiation, nous avons noté une formation importante d'ions chlorure, ce résultat est en accord avec la formation de photoproduits non chlorés. Cependant, alors que

la disparition du 4-CP est totale après 40 heures d'irradiation, la formation d'ions chlorure se poursuit jusqu'à 90 heures d'irradiation. Après ce temps d'irradiation nous arrivons à une concentration d'ions chlorure correspondant à environ  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  qui est la concentration initiale de 4-CP. Donc, 100% des atomes de chlore du 4-CP sont sous la forme d'ions chlorure après 90 heures d'irradiation.

### B-5-3- Minéralisation

La minéralisation du mélange FeCitrate/4-CP ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) irradié à 365 nm a été suivie pour deux pH initiaux (3,0 et 6,0). Comme le montre la **figure V.28** la minéralisation est beaucoup plus rapide et totale lorsque le pH initial de la solution est égal à 3,0. A pH 3,0 la minéralisation complète est obtenue après 180 heures d'irradiation alors qu'à pH 6,0 seulement 40% des carbones de départ ont été transformés en  $\text{CO}_2$ .



**Figure V.28 :** Evolution de la concentration en carbone organique dans le mélange FeCitrate et 4-CP en milieu aéré.  $[\text{FeCitrate}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[4\text{-CP}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$ .

#### B-4-6-Mécanisme réactionnel et Discussion

Les différents résultats obtenus dans ce chapitre montrent que le couple FeCitrato/lumière solaire peut jouer un rôle important sur le devenir de composés organiques dans l'eau. La dégradation de 4-CP a pu être obtenue par excitation du FeCitrato en solution aqueuse. Cependant, ce processus de dégradation dépend fortement du pH initial de la solution. Nous avons trouvé que la dégradation du 4-CP est maximum pour un pH initial proche de 3,0. A pH très acide (pH = 2,0) la disparition du 4-CP est la moins efficace. Ces résultats montrent que la forme du complexe présent au départ est un paramètre important dans le processus photoredox et donc pour la dégradation du 4-CP. De plus, la photoréactivité du fer libéré en solution après le processus photoredox dans le complexe dépend également fortement du pH de la solution (cf. partie bibliographie).

Nos résultats sont en accord avec les travaux de *Deng et al (1998)* qui ont montré effectivement que le pH, et donc la forme du complexe FeCitrato, influence la disparition d'un composé chimique en solution sous irradiation. Comme nous l'avons mentionné précédemment dans la partie bibliographique, *Field et al (1974)* ont montré que la forme FeCit est la forme la plus abondante pour des pH compris entre 2,0 – 3,0 et aussi la forme la plus active photochimiquement. Par contre, pour des pH compris entre 4,0 et 6,0, la forme  $\text{Fe(OH)(Cit)}^-$  est la plus abondante mais semble moins photoactive que la précédente.

De plus, nous avons montré que la disparition du 4-CP est fortement dépendante de la concentration en oxygène. En effet, nous observons une forte inhibition de la disparition du 4-CP en absence d'oxygène.

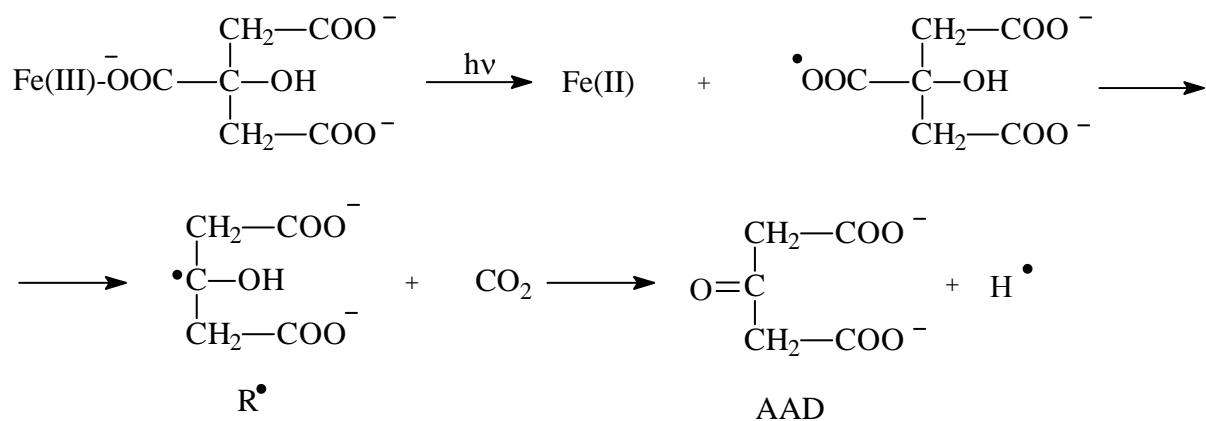
La présence d'isopropanol conduit à une inhibition totale au niveau de la dégradation du 4-CP. Ce résultat confirme l'implication des radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans le processus photoredox impliquant le complexe FeCitrato.

Les résultats obtenus par RPE nous montrent également que la photoréactivité du complexe FeCitrato dépend de la longueur d'onde d'excitation. En effet, les radicaux primaires formés ne sont pas les mêmes à courtes et à grandes longueurs d'onde.

En prenant en compte les différents résultats obtenus nous pouvons proposer les mécanismes suivants :

**A pH 3,0 ou 6,0 :**

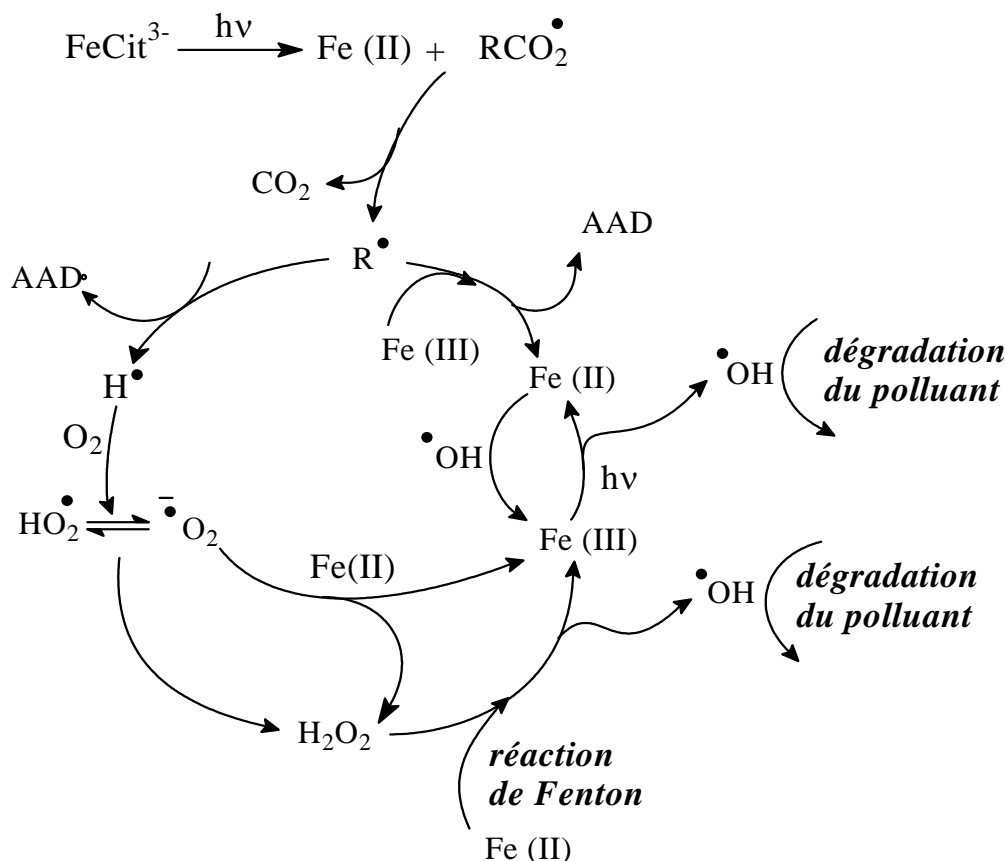
- A des longueurs d'onde supérieures à 345 nm, en présence ou en absence d'oxygène, le mécanisme de dégradation du FeCitrate implique un processus de photooxydoréduction entre le fer(III) et l'acide citrique. Le transfert de charge a lieu entre le centre métallique (Fe(III)) et le groupement carboxylate directement lié au carbone quaternaire. Le radical  $\text{RCOO}^\bullet$  formé subit une rapide décarboxylation pour conduire à la formation d'un radical tertiaire stable. Ce radical se réarrange ensuite pour conduire à la formation d'un photoproduit stable l'acide acétonedicarboxylique (AAD) et d'un radical  $\text{H}^\bullet$  (*Abrahamson et al., 1994*) :



Le radical  $\text{H}^\bullet$ , comme cela a été décrit avec FeNTA, réagit avec  $\text{O}_2$  pour former  $\text{HO}_2^\bullet$  en équilibre avec  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Ces radicaux subissent une dismutation conduisant à la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi formé réagit avec le fer(II) pour conduire à la formation de radicaux hydroxyle.

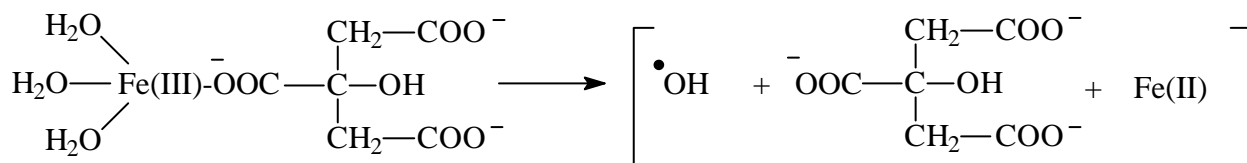
Dans le cas de l'acide citrique la réaction de terminaison oxydante du radical  $\text{R}^\bullet$  par le fer(III) ne peut être exclue. Elle conduit au gemdiol instable se décomposant en une molécule d'eau et d'acide acétonedicarboxylique (AAD).

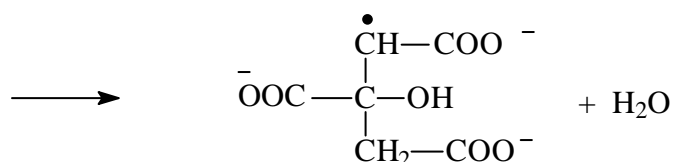




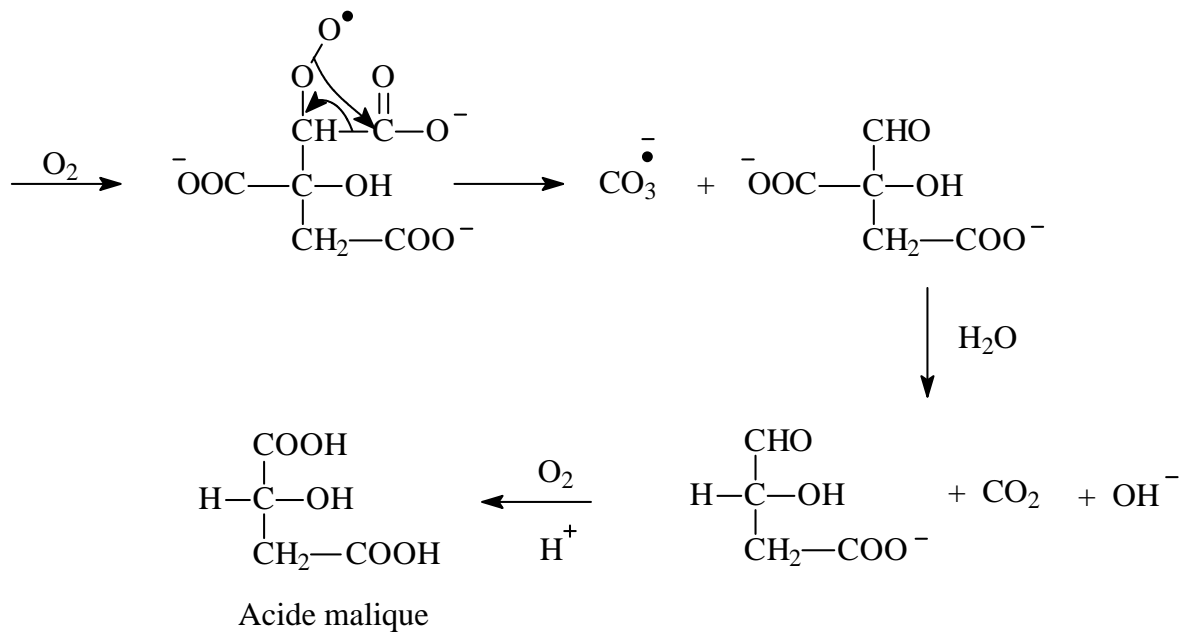
**Figure V.29 :** Schéma récapitulatif des réactions mises en jeu dans le processus redox du mélange FeCitrates / 4-CP à  $\lambda \geq 345 \text{ nm}$ .

- A courtes longueurs d'onde ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ), le transfert de charge a lieu majoritairement entre le centre métallique fer(III) et une molécule d'eau en milieu plus acide ou le groupement OH pour des pH compris entre 4,0 et 6,0. Le mécanisme décrit précédemment avec la formation du radical  $\text{RCO}_2^\bullet$  a également lieu à pH = 3,0 mais n'est plus majoritaire. A pH = 6,0, nous n'avons pas observé de signal correspondant à l'adduit  $\text{DMPO-RCO}_2^\bullet$ . Comme dans le cas du FeNTA, le transfert de charge avec une molécule d'eau conduit directement à la formation d'un radical hydroxyle qui va majoritairement réagir en cage par arrachement d'hydrogène sur l'acide citrique du complexe :





Ce radical formé peut réagir avec l'oxygène, et après un réarrangement nous obtenons la formation du radical carbonate  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ .



Le premier produit obtenu après la formation du radical carbonate subit une décarboxylation rapide, favorisée par la présence d'un groupe céto en  $\beta$  en servant de puits à électrons, pour donner l'acide 1-hydroxy-1,1,2-éthanetricarboxylique. Ce composé peut subir une oxydation de la fonction aldéhyde et former de l'acide malique.

Une fois le radical carbonate formé, il va réagir sur le 4-CP par arrachement d'hydrogène et conduire à la formation du radical 4-chlorophénoxy. Ce radical également formé avec l'attaque des radicaux  $\bullet\text{OH}$ , évolue ensuite vers la formation des mêmes photoproduits qu'à grandes longueurs d'onde, hydroquinone, benzoquinone et 4-chlorocatéchol.

### Conclusion

Lors de cette étude nous avons mis en évidence l'impact que pouvait avoir un second complexe de fer sous irradiation, FeCitrato, sur la dégradation du 4-chlorophénol. Dans un premier temps, nous avons étudié la phototransformation du complexe FeCitrato sous excitation à 365 et 313 nm. Nous avons montré que les forts rendements quantiques de disparition du FeCitrato (pouvant atteindre 0,4) ainsi que de formation du fer(II) sont influencés par le pH : ils sont maximum pour des pH compris entre 3,0 et 4,0. Cela montre clairement l'effet du pH, qui en gouvernant la spéciation du complexe, influe sur l'efficacité du processus photoredox intramoléculaire. Nous avons également mis en évidence l'effet négatif de l'oxygène sur la disparition du complexe FeCitrato : en effet, il apparaît que la disparition du FeCitrato augmente d'une manière significative lorsque la concentration en oxygène diminue en solution.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la dégradation du 4-chlorophénol induite par excitation du complexe FeCitrato. Lors de l'irradiation du mélange 4-chlorophénol et FeCitrato, nous avons observé une dégradation du 4-chlorophénol pour des pH initiaux égaux à 3,0 et 6,0. Les rendements quantiques initiaux de disparition du 4-chlorophénol ont été mesurés à pH 3,0 et 6,0. Contrairement aux résultats obtenus sur le rendement quantique de disparition du complexe FeCitrato, nous n'observons pas d'effet du pH sur le rendement quantique de dégradation du 4-chlorophénol. Par contre, pour les irradiations un effet significatif du pH a été obtenu. La disparition de 4-chlorophénol est beaucoup plus importante à pH 3,0 par rapport aux pH 4,0 et 6,0. A pH = 2,0, la disparition de 4-CP est encore plus faible. En effet, dans une deuxième étape le pH a une grande importance sur la spéciation du fer libre en solution, fer libéré après le processus redox intervenant dans le complexe FeCitrato.

La disparition du 4-chlorophénol photoinduite par FeCitrato augmente de manière significative avec la concentration en FeCitrato. Par contre, sous irradiation à 365 nm et en présence d'isopropanol la dégradation du 4-chlorophénol est complètement inhibée. Ce résultat montre que les radicaux hydroxyle sont très majoritairement impliqués dans la dégradation du 4-CP. L'oxygène est également un élément essentiel pour la dégradation du 4-CP. En effet, en absence d'oxygène la dégradation du 4-CP est pratiquement nulle. Il est

*important de noter le rôle ambigu que peut avoir l'oxygène dans ce système puisqu'il est indispensable à la dégradation du 4-CP mais par contre il est un facteur négatif dans le processus photoredox du complexe FeCitrato.*

*Une des originalités de ce travail, comme pour le cas du complexe FeNTA est l'étude par spectroscopie RPE des radicaux formés lors du processus photoredox. Nous avons retrouvé un comportement analogue à celui observé précédemment. A grandes longueurs d'onde nous trouvons la formation du radical  $R\text{-CO}_2^\bullet$  formé directement par le transfert de charge LMCT entre un groupement de carboxylate et le fer(III). A courtes longueurs d'onde, le radical carbonate  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  est observé de manière très majoritaire, le radical  $R\text{-CO}_2^\bullet$  est également présent mais en beaucoup plus faible quantité.*

*Les trois mêmes photoproduits principaux de la dégradation du 4-CP ont été identifiés dans ce système. Comme dans le cas du FeNTA nous obtenons un bilan chimique très faible (35 à 40%). Ce faible bilan peut-être expliqué à la fois par une ouverture rapide du noyau aromatique et donc la formation de produits non détectables avec notre technique d'analyse et par la formation de produits très polaires (complexes de fer) difficiles à séparer et donc à analyser.*

*Enfin, un des résultats très positif de ce système est la minéralisation complète de la solution obtenue dans certaines conditions ( $\text{pH} = 3,0$ ). Ce résultat montre que le complexe FeCitrato est plus efficace que le complexe FeNTA pour la dégradation totale du 4-CP.*

*Une discussion plus complète sur la comparaison des deux complexes est faite dans la conclusion générale.*

## **VI**

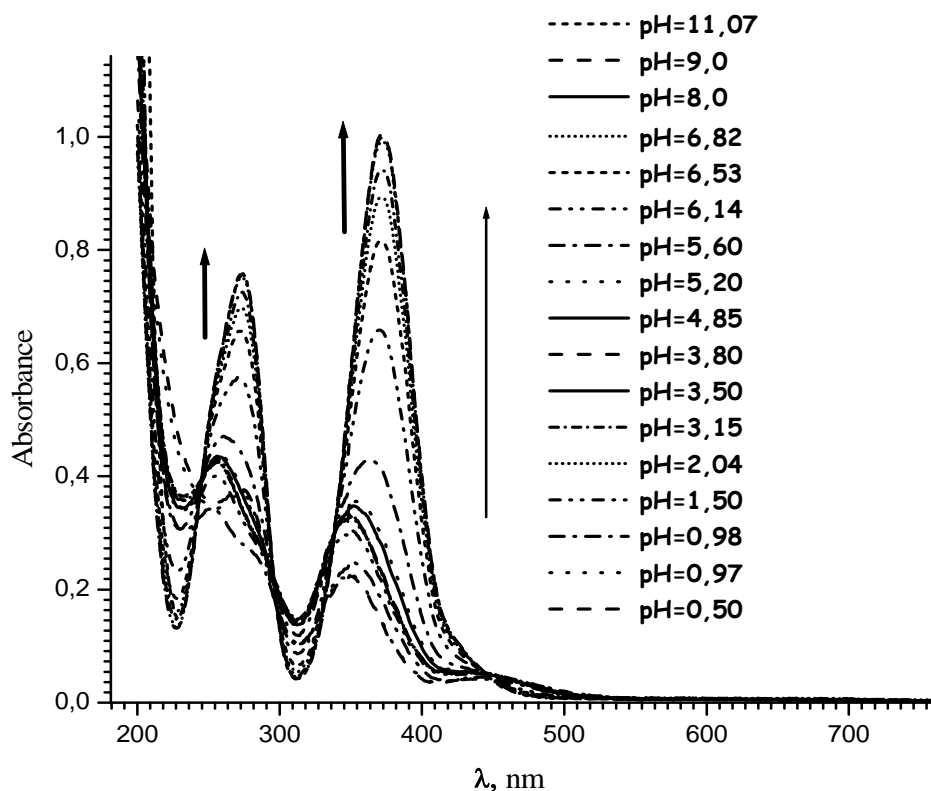
### **Transformation du chrome(VI) photoinduite par FeNTA**

## TRANSFORMATION DU CHROME(VI) PHOTOINDUITE PAR FeNTA

## A- FeNTA et chrome (VI) : réactivité et photoréactivité en solution aqueuse

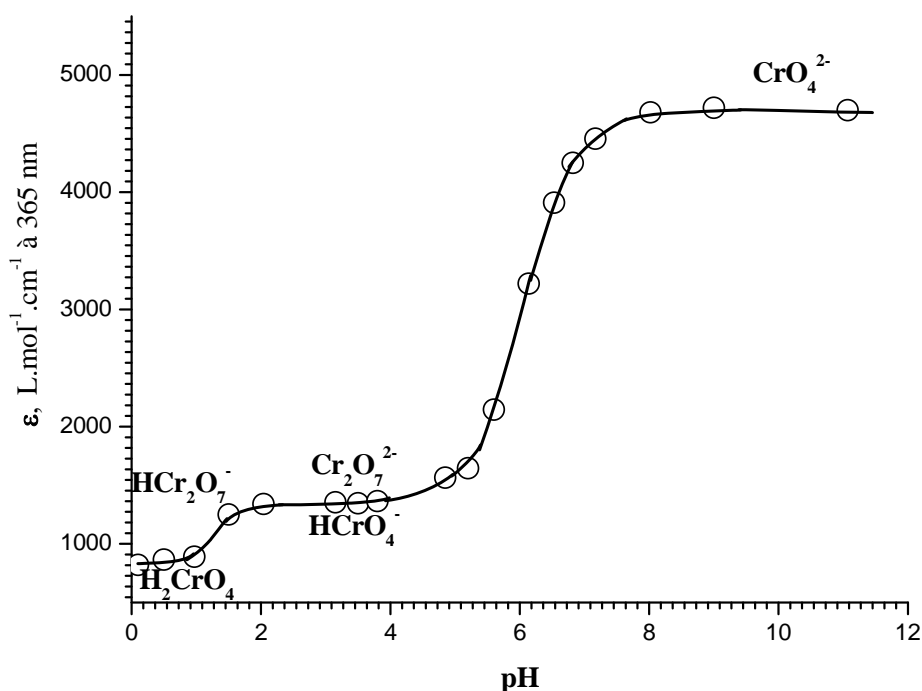
## A-1- Le chrome (VI) en solution aqueuse

Comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographique, la chimie du chrome(VI) est compliquée due à l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  et différentes formes acides. Le spectre UV-visible d'une solution de concentration  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en chrome(VI) évolue en fonction du pH (*figure VI.1*).



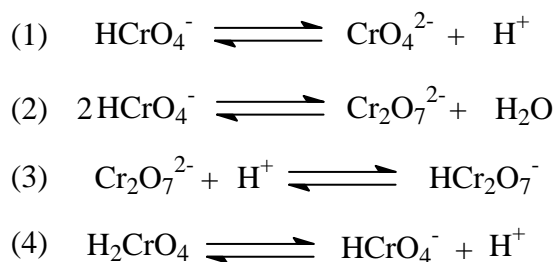
**Figure VI.1 :** Variation du spectre UV- visible d'une solution de chrome(VI) en solution ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du pH.

Cet ensemble de spectres permet de distinguer les différentes espèces présentes lorsque le pH du milieu varie. La *figure VI.2* représente les variations du coefficient d'absorption molaire en fonction du pH à 365 nm.



**Figure VI.2 :** Variation du coefficient d'absorption molaire du chrome(VI) à 365 nm en solution  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , en fonction du pH.

En milieu basique, à pH supérieur ou égal à 8,0, seule la forme  $\text{CrO}_4^{2-}$  est présente dans la solution. Par contre, en milieu acide, le chrome(VI) existe sous les formes monomères  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  et dimères  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  (Pourbaix, 1963). Nous sommes en présence des équilibres suivants :



Dans les zones de concentration en chrome(VI) ( $10^{-4}$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de pH (2,0 à 7,0) où nous travaillons pendant cette étude, seuls les équilibres (1) et (2) rentrent en jeu. Les variations du coefficient d'absorption molaire à 365 nm (figure VI.2) permettent de déterminer les pourcentages respectifs des formes acides et basiques du chrome(VI) dans

l'eau  $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ou  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Connaissant le pKa entre  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  (6,49) (*Linge et Jones, 1968*) et sachant que l'équilibre entre  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dépend uniquement de la concentration initiale du chrome(VI), nous pouvons calculer dans la zone de pH comprise entre 2 et 4,5 les concentrations de  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à partir de l'équation suivante :

$$k_d = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = 48 \text{ L.mol}^{-1} \text{ (Pourbaix, 1963)}$$

Ainsi, pour une concentration en chrome(VI) égale à  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , le pourcentage du chrome (VI) sous la forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est d'environ 2 %.

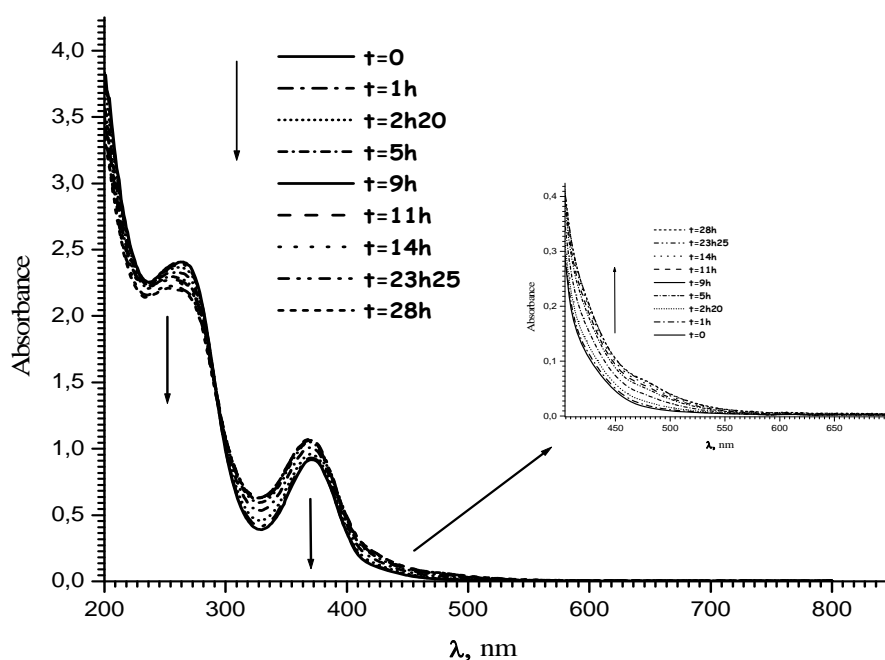
Le bichromate en solution est extrêmement stable lorsqu'il est conservé à l'obscurité. Son spectre d'absorption n'est pas modifié au cours du temps (plusieurs mois). Par ailleurs, des études ont montré que le rendement quantique de réduction du chrome (VI) pour  $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ , en l'absence de substrat organique, est négligeable.

#### ***A-2- Suivi du mélange FeNTA et chrome(VI) en solution aqueuse à température ambiante et à l'obscurité***

Nous avons travaillé avec une solution contenant FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et du chrome(VI)  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  avec un pH ajusté à 7,0. Le spectre d'absorption UV-visible du mélange montre deux bandes d'absorption avec des maximums à 262 et 370 nm, caractéristiques du chrome(VI). Pendant le vieillissement du mélange à l'obscurité et à température ambiante, nous observons une lente évolution spectrale du mélange (*figure VI.3*).

Nous remarquons une augmentation de l'absorption dans le domaine de proche UV-visible en fonction du temps de vieillissement.





**Figure VI.3 :** Evolution thermique du spectre d'absorption UV-visible du mélange de FeNTA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et chrome(VI)  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en fonction du temps de vieillissement;  $\text{pH} = 7,0$ ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  (milieu aéré).

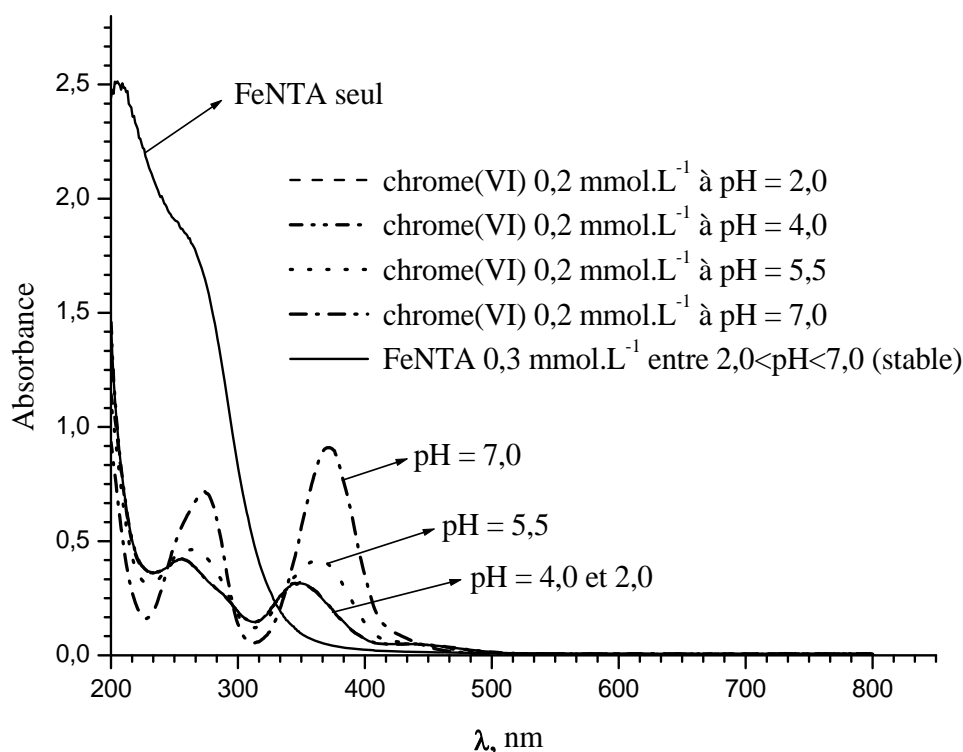
Simultanément, nous avons donc suivi l'évolution de la concentration en chrome(VI). La mesure de la concentration en chrome(VI) présent dans la solution est effectuée par une méthode spectroscopique en utilisant un agent complexant le 1,5-diphénylcarbazide (DPC). L'analyse faite par spectrophotométrie montre que le chrome(VI) est relativement stable pendant plusieurs jours en solution et en présence de FeNTA (5% de perte). Le phénomène observé à  $\text{pH} = 7,0$  est dû exclusivement au processus lent de décomplexation du FeNTA sans intervention du chrome(VI). Cette lente décomplexation de FeNTA est effectivement observée en absence de chrome(VI). Pour des  $\text{pH}$  inférieurs à 7,0, il faut signaler que le mélange entre FeNTA et chrome(VI) est parfaitement stable pendant plusieurs jours à l'obscurité.

### A-3-Calcul du pourcentage de photons absorbés respectivement par FeNTA et chrome(VI)

*Remarque :* Le choix de la longueur d'onde d'irradiation est essentiel de par les absorptions respectives de  $\text{HCrO}_4^-$  et FeNTA. En effet,  $\text{HCrO}_4^-$  est la principale voire la seule espèce

absorbant à  $\lambda > 370$  nm et on observera donc la disparition de FeNTA photoinduite par le chrome(VI) dans cette zone de longueurs d'onde et non la réaction inverse qui est l'objet de ce travail.

Avant de commencer d'étudier la photoréduction du chrome(VI) par excitation du FeNTA à 313 nm, nous avons évalué le pourcentage des photons absorbés par chaque espèce présente en solution. Pour cela nous avons enregistré et comparé les spectres d'absorption de FeNTA et chrome(VI) à différents pH (*figure VI.4*),



**Figure VI.4 :** Spectre d'absorption de FeNTA ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) et chrome(VI) ( $2 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) à différents pH.

A la vue des différents spectres d'absorption, 313 nm est la longueur d'onde d'émission de la lampe à vapeur de mercure présente dans le spectre solaire, qui semble la plus adaptée pour minimiser l'absorption du chrome(VI). Nous avons calculé le pourcentage de photons absorbés en fonction du pH par chacune des composantes du mélange. Les valeurs du pourcentage de photons absorbés sont présentées dans le *tableau VI.1* :

pH	2,0	4,0	5,5	7,0
% photons absorbés à 313 nm par FeNTA	73	73	80	91
% photons absorbés à 313 nm par le Chrome(VI)	27	27	20	9

**Tableau VI.1** : Pourcentage de photons absorbés par chaque composant du mélange entre FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et chrome(VI) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 313 nm en fonction du pH.

Le but de notre étude étant de connaître le rôle photochimique du complexe de fer FeNTA sur la réduction du chrome(VI), nous avons choisi de travailler à 313 nm et pH égal à 7,0, pH pour lequel l'absorption des photons par le chrome(VI) lui-même est limitée (9%). Ce pH est donc optimal pour le système FeNTA/chrome(VI) pour les études envisagées et notamment pour l'approche mécanistique que nous développons.

Il est bien évident que si effectivement un pH égal à 7,0 est tout à fait représentatif de l'environnement, la longueur d'onde utilisée ne représente qu'une faible proportion dans l'émission du spectre solaire. Le chrome(VI) avec une absorption fortement déplacées vers le visible par rapport à FeNTA peut être dans certain cas la principale espèce absorbante induisant la transformation de FeNTA.

#### ***A-4- Etude sous irradiation monochromatique du mélange FeNTA-chrome(VI)***

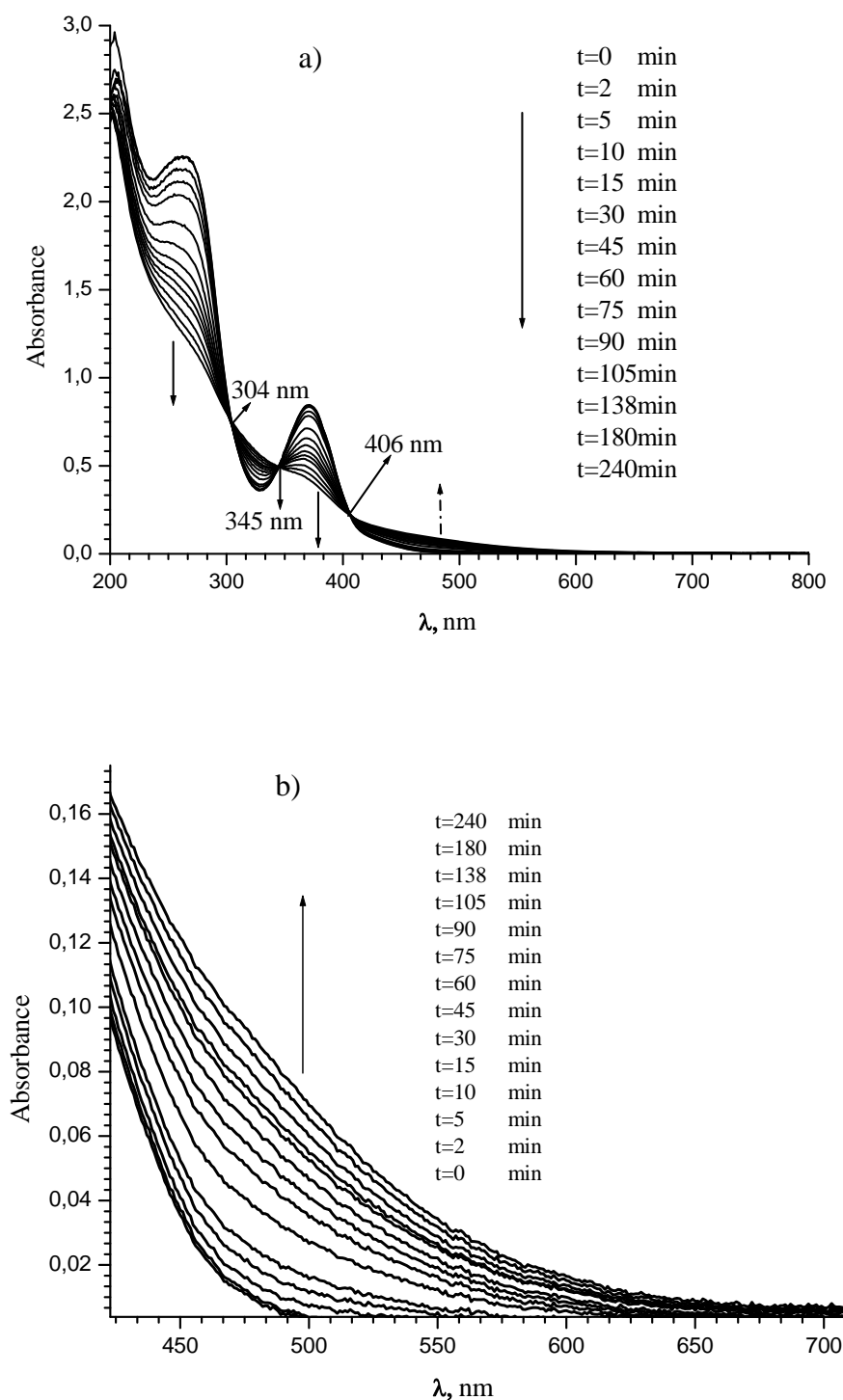
##### ***A-4-1-Irradiation monochromatique à 313 nm en présence ou absence d'oxygène***

###### ***A-4-1-a-A pH égal 7,0***

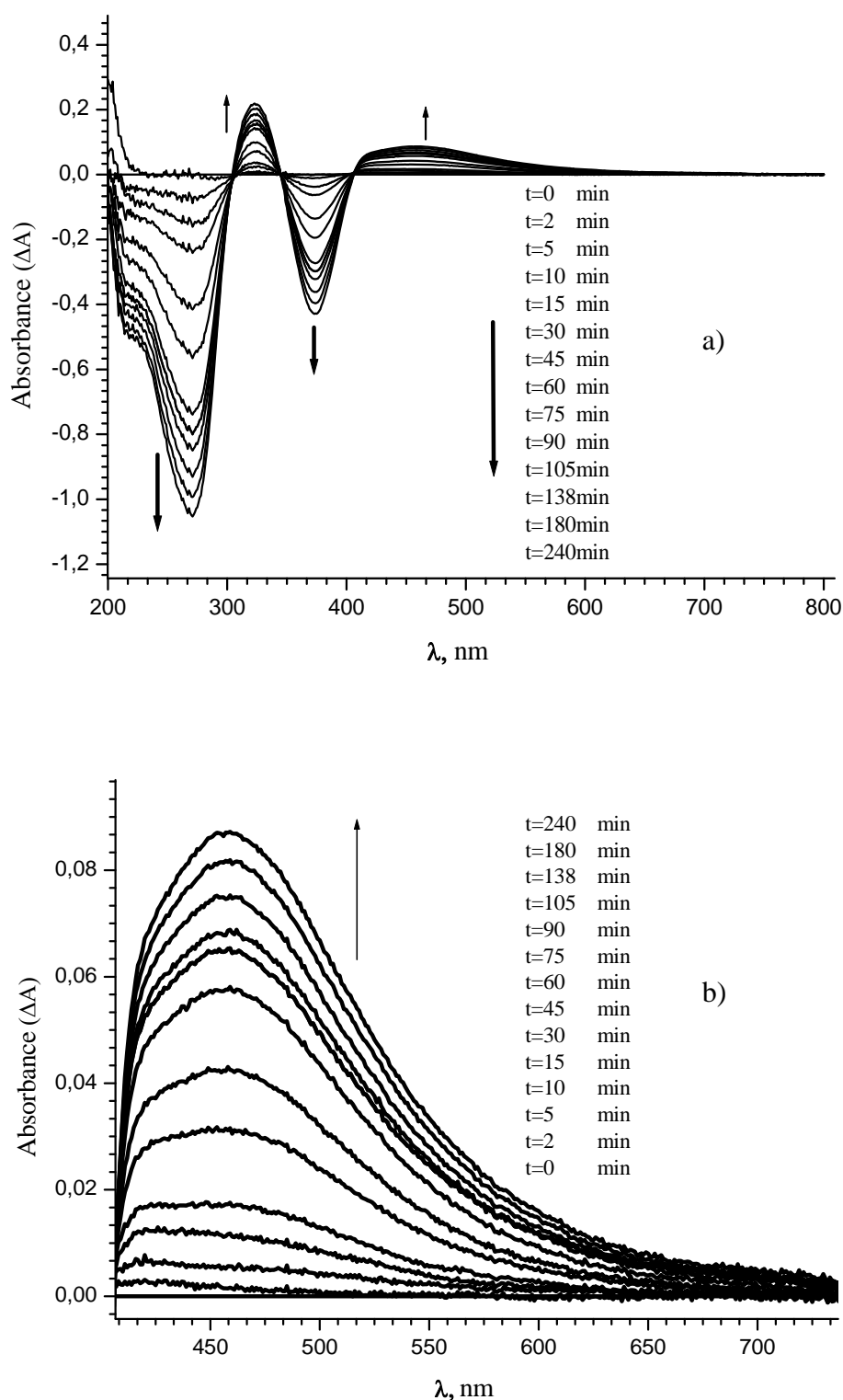
Sur la **figure VI.5**, nous avons représenté le spectre d'absorption UV-visible d'un mélange FeNTA-chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  -  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation à 313 nm et à pH neutre dans un milieu aéré ou désaéré.

Une forte évolution spectrale du mélange FeNTA/chrome(VI) a été observée. Au cours de l'irradiation nous avons remarqué une forte diminution jusqu'à disparition quasi-

totale des bandes d'absorption à 262 et 370 nm. De plus nous avons noté la présence de trois points isobestiques à 304, 345 et 406 nm.



**Figure VI.5 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation,  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur), à  $\text{pH} = 7,0$  en présence ou en absence d'oxygène. a) spectre entier b) zoom dans le domaine visible du spectre.



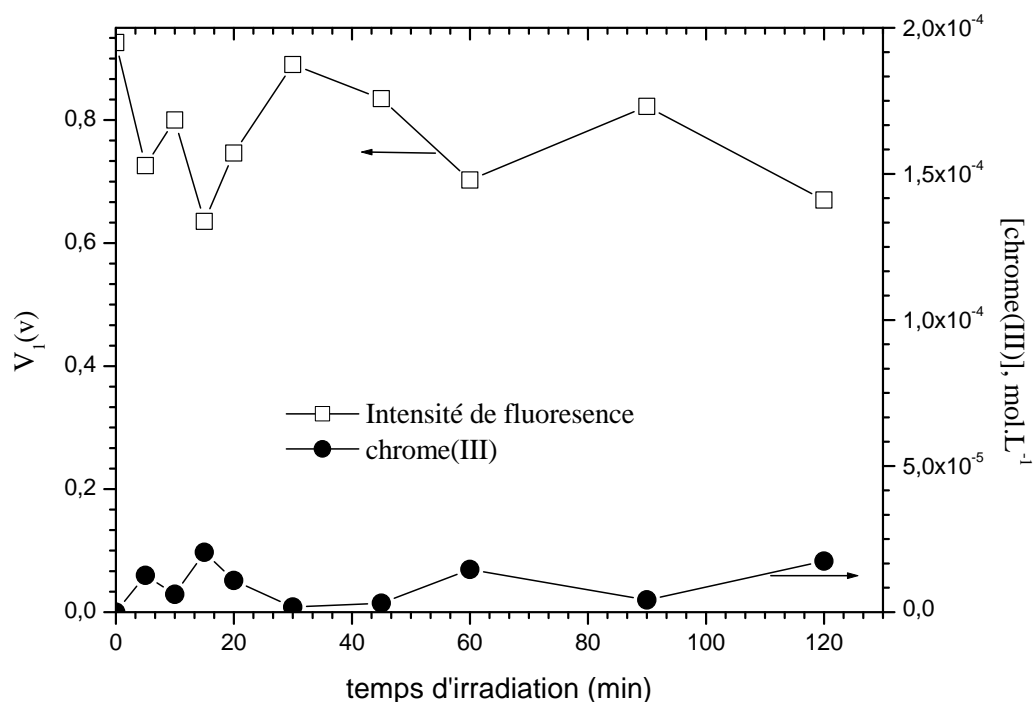
**Figure VI.6 :** Evolution des spectres différences d'absorption UV-visible ( $t = 0 \text{ min} - t = x \text{ min}$ ) d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation,  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur) à  $\text{pH} = 7,0$  ;. a) spectre entier b) zoom dans le domaine visible du spectre.

Ces modifications spectrales correspondent à une transformation importante du chrome (VI) ainsi qu'à la disparition du complexe FeNTA au cours de l'irradiation. Il faut également remarquer l'apparition d'une bande d'absorption dont le maximum est vers 460 nm et qui s'étend jusque dans le domaine du visible (*figure VI.6*).

Sur les spectres différences, on voit nettement la disparition des deux grandes bandes d'absorption à 262 et 370 nm caractéristiques, du chrome(VI) et l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption vers 310 et 460 nm. Il est à noter qu'il n'apparaît pas d'absorption à plus grande longueur d'onde qui pourrait être attribuée au chrome(III).

Bien que les résultats obtenus à pH = 7,0 en spectrophotométrie UV-visible ne semblent pas à priori en faveur d'une formation significative de chrome(III), nous avons essayé de détecter sa formation par fluorescence après complexation avec *ortho*-vanilline-8-aminoquinoline (OVAQ). En effet, la complexation du chrome(III) avec l'OVAQ diminue d'autant l'intensité de fluorescence de l'OVAQ (cf. dosage et courbe de d'étalonnage dans l'annexe).

Les analyses par spectroscopie de fluorescence ont été réalisées à  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 314$  nm. *La figure VI.7* présente l'intensité de fluorescence de l'OVAQ ( $V_1$ ) et la concentration résultante en chrome(III) en fonction du temps d'irradiation.

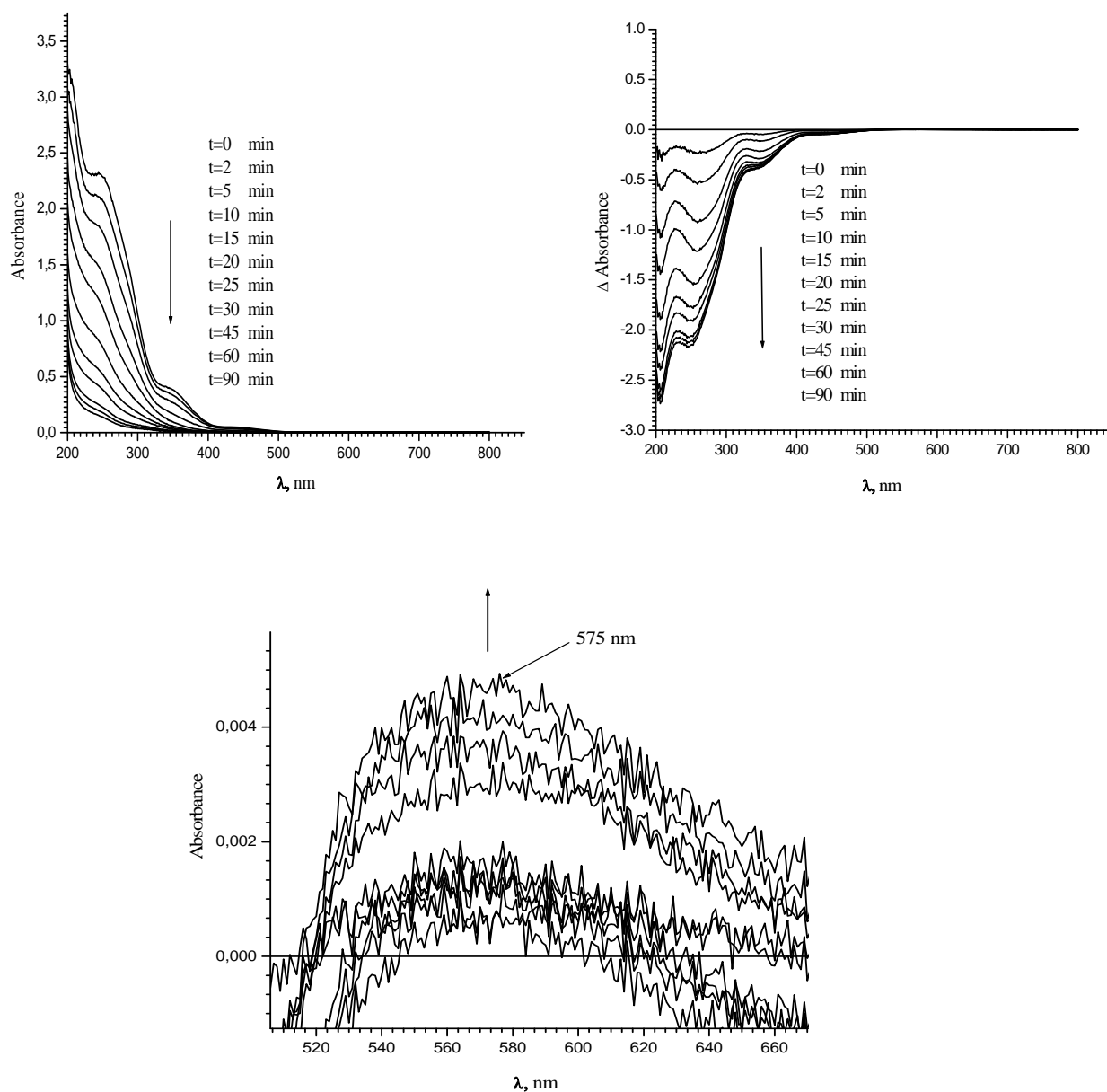


**Figure VI.7 :** Cinétique de formation du chrome(III) au cours de l'irradiation du chrome(VI) et du complexe FeNTA à pH neutre.  $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[chrome(VI)] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ ; milieu aéré,  $pH = 7,0$ .

Comme nous pouvons le voir sur la figure, pas ou peu de chrome(III) est formé durant l'irradiation du mélange dans ces conditions.

#### A-4-1-b- A pH égal 2,0

Un mélange de FeNTA et chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été préparé et irradié à 313 nm (monochromateur) pour un pH initial de la solution égal à 2,0 (**figure VI.8**). Nous observons une importante diminution de la bande d'absorption située vers 250 nm. On remarque l'apparition de la bande à 575 nm caractéristique du chrome(III) avec un point isobestique mal défini à environ 516 nm. Le comportement à  $pH = 2,0$  apparaît donc totalement différent de celui à  $pH = 7,0$ .

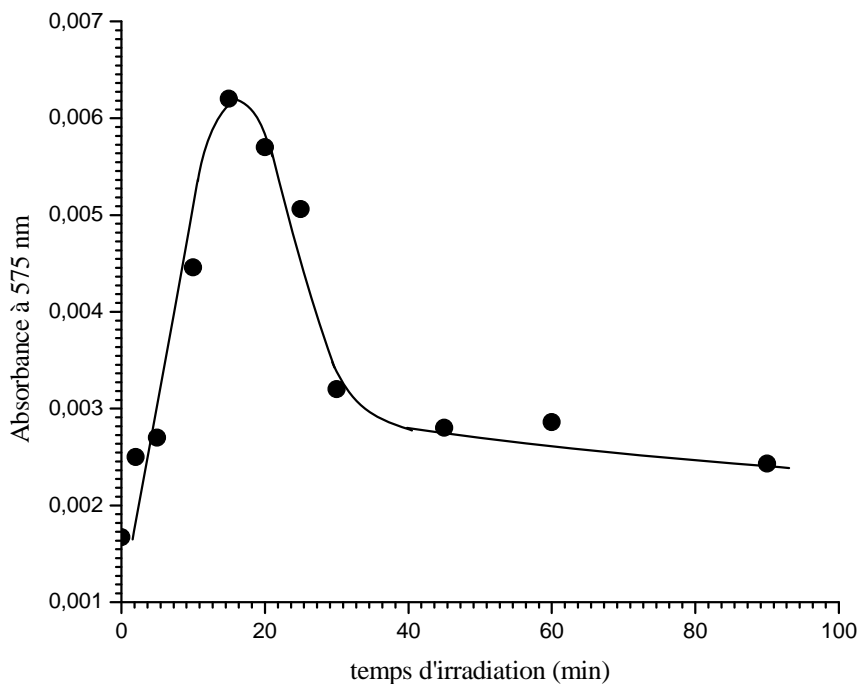


**Figure VI.8 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation à  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur),  $\text{pH} = 2,0$ , solution aérée.

La **figure VI.9** montre l'évolution de la densité optique à 575 nm en fonction du temps d'irradiation. Nous observons deux phases distinctes : une augmentation rapide en début d'irradiation, puis une diminution de l'absorbance jusqu'à sa stabilisation.

Ce résultat laisse à penser que la formation du chrome(III) en solution au cours de l'irradiation est précédée ou s'accompagne de la formation d'une espèce intermédiaire du chrome qui a une absorbance plus forte à 575 nm.

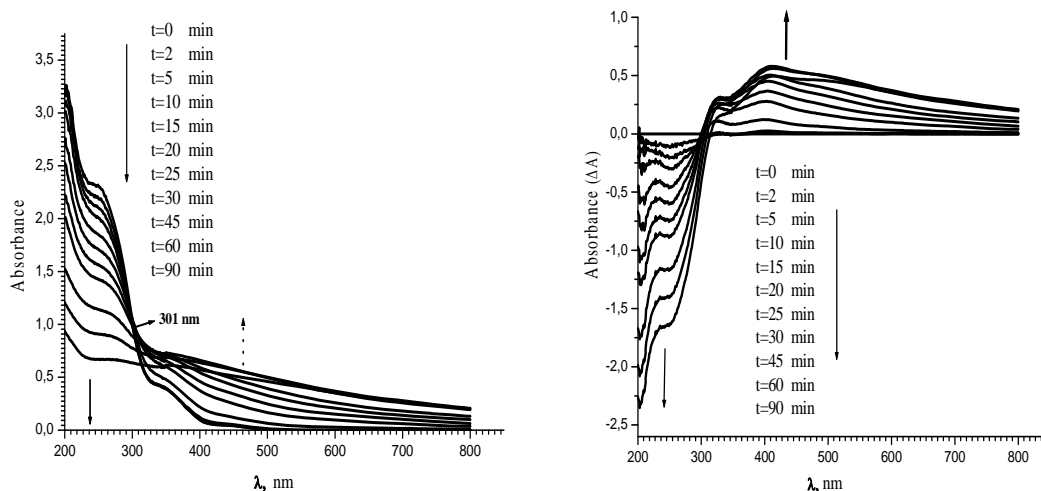




**Figure VI.9 :** Evolution de l'absorbance à 575 nm d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  –  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation à  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur), à pH = 2,0, solution aérée .

#### A-4-I-c-A pH égal 4,0

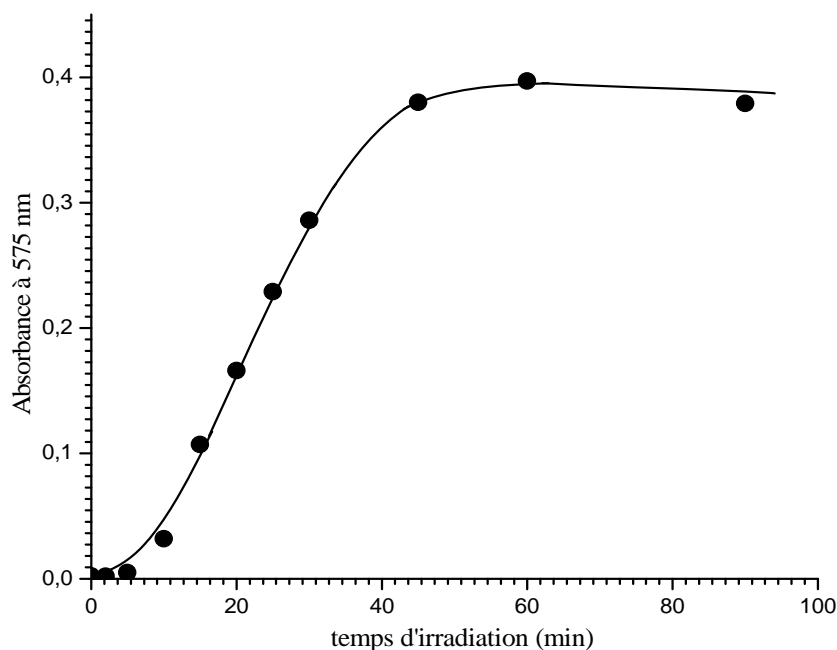
Lors de l'irradiation d'un mélange de chrome(VI) et FeNTA ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 313 nm, à pH égal à 4,0 (**figure VI.10**), nous observons de nouveau une diminution importante de la bande d'absorption située vers 250 nm. De plus, nous observons un point isobestique à 301 nm pour des temps d'irradiation entre 0 et 30 min, point isobestique qui disparaît pour de plus longs temps d'irradiation. Nous notons également la formation, pour de très longs temps d'irradiation, d'une bande large située dans le domaine du proche UV – visible accompagnée de la formation d'un précipité blanc dans la solution. Nous n'avons pas pu identifier la nature de ce précipité.



**Figure VI.10 :** Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation à  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur), à  $\text{pH} = 4,0$ , solution aérée.

Sur la **figure VI.11**, nous avons présenté l'évolution de l'absorbance à 575 nm en fonction du temps d'irradiation. L'évolution de l'absorbance augmente au cours de l'irradiation, puis elle ralentit et atteint un plateau. L'espèce intermédiaire de chrome formée est relativement stable dans le milieu.

Nous verrons par la suite que ces résultats peuvent être rationalisés notamment en s'appuyant sur les nombreux travaux réalisés sur la photochimie des systèmes au chrome au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire.



**Figure VI.11 :** Evolution de l'absorbance à 575 nm au cours de l'irradiation du mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  –  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation à  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (monochromateur), à  $\text{pH} = 4,0$ , solution aérée.

#### A-4-2- Rendements quantiques de disparition du chrome(VI) à 313 nm

Pour évaluer le rendement quantique de disparition du chrome(VI), nous avons utilisé une méthode complexométrique décrite dans la partie expérimentale. Différents paramètres pouvant influencer la disparition du chrome(VI) ont été étudiés, tels que le pH, l'oxygène et la concentration des différents composants du mélange. Les rendements quantiques de disparition en chrome(VI) ont été calculés avec une incertitude de 10%.

##### A-4-2-a - Influence du pH et de l'oxygène sur la disparition du chrome(VI)

Les rendements quantiques de disparition du chrome(VI) ont été calculés pour des solutions de FeNTA et chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à différents pH, et en milieu aéré et désaéré. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

pH	$\phi_{\text{chrome(VI), aéré}}$	$\phi_{\text{chrome(VI), désaéré}}$
2,0	0,15	0,15
4,0	0,10	0,09
7,0	0,09	0,08

**Tableau VI.2 :** Rendements quantiques de disparition du chrome(VI) à différents pH initiaux de la solution, en présence ou en absence d'oxygène.  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ .

La première remarque que l'on peut faire sur ces résultats est liée aux valeurs élevées des rendements quantiques de disparition de chrome(VI) obtenus. De plus, nous constatons que la disparition du chrome(VI) n'est pas influencée par l'oxygène, par contre quand le pH de la solution augmente, la vitesse de disparition du chrome(VI) diminue. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la forme de chrome(VI) présente en solution dans cette zone de pH, et il est connu que  $\text{CrO}_4^{2-}$  est moins photoactif que  $\text{HCrO}_4^-$  (*Mailhot et Bolte, 1991*). Parallèlement, l'absorption à 313 nm du chrome(VI) va augmenter quand le pH diminue et donc l'absorption relative des différentes espèces va être modifiée. En effet si l'on regarde le **tableau VI.1** on peut voir qu'à pH = 2,0 le chrome(VI) absorbe 27% des photons au lieu de 9% à pH = 7,0.

#### A-4-2-b - Influence de la concentration en FeNTA sur la disparition du chrome(VI)

Les rendements quantiques de disparition du chrome(VI) ont été calculés pour des solutions de FeNTA-chrome(VI) où seule la concentration du FeNTA varie dans le domaine  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La concentration du chrome(VI) est maintenue constante et égale à  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de départ de notre solution est 7,0 (**tableau VI.3**).

[FeNTA], en $\times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	1	3	6	9	11
$\phi_{\text{chrome(VI)}}$	0,087	0,09	0,088	0,030	0,032

**Tableau VI.3:** Rendements quantiques de disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration initiale de FeNTA ; pH = 7,0 ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ , solution aérée.

Comme le montre les résultats obtenus le rendement quantique de disparition du chrome(VI) n'est pas constant en fonction de la concentration en FeNTA. Il diminue lorsque la concentration de FeNTA est supérieure à  $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce résultat a déjà été observé dans le chapitre FeNTA/4-CP et a été attribué à la compétition entre le composé chimique et FeNTA lui-même pour la réaction avec les espèces radicalaires formées photochimiquement. De plus, l'augmentation de l'absorbance due à l'augmentation de la concentration en FeNTA peut également expliquer ce résultat. En effet, une trop forte concentration en FeNTA provoque un phénomène d'effet écran dans la solution et donc une moins bonne pénétration des photons au cœur de la solution.

## **B- Etude analytique de la transformation du chrome(VI) photoinduite par FeNTA**

### ***B-1- Irradiation en enceinte à 313 nm***

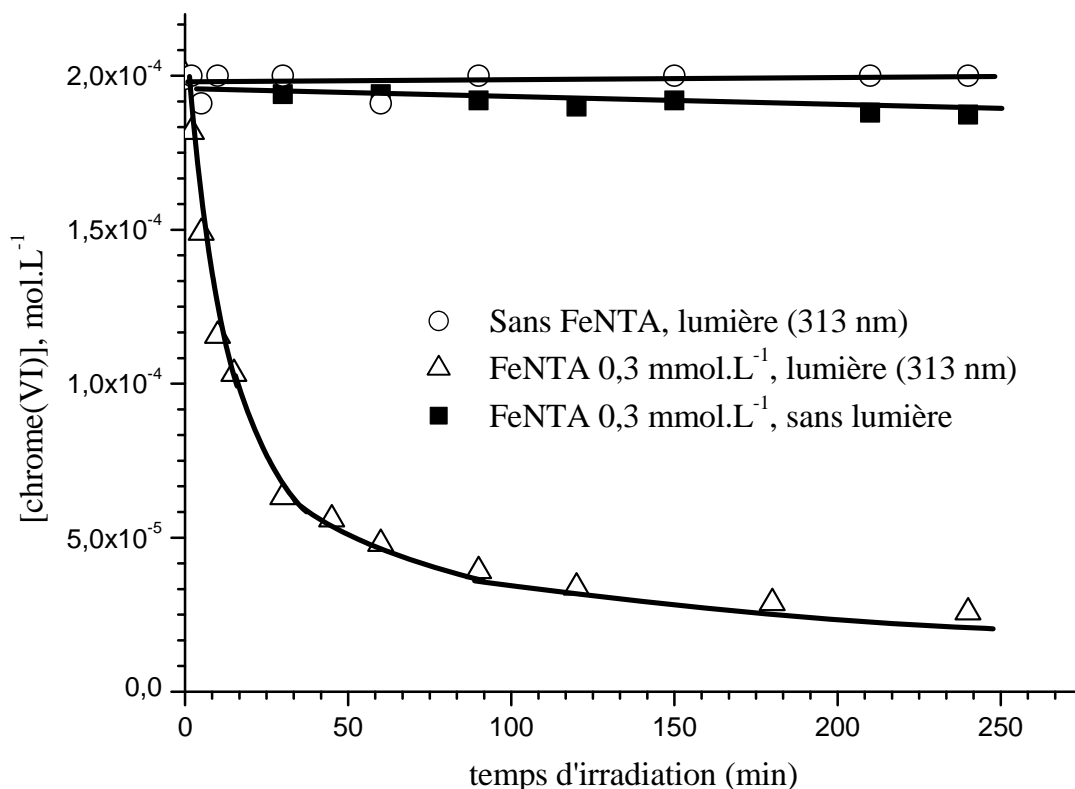
Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus lors de l'utilisation d'une enceinte cylindrique équipée de lampes dont l'émission est centrée à 313 nm (*cf. partie expérimentale*).

Avant de commencer, nous avons vérifié que le chrome(VI) ne subit pas une transformation en absence de FeNTA par irradiation à 313 nm dans ce système. Ensuite, nous avons également suivi la disparition du chrome(VI) en présence de FeNTA, et à l'obscurité. Puis, nous avons réalisé des irradiations du mélange FeNTA et chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 313 nm et à un pH égal à 7,0 (*figure VI.12*).

Comme le montre la *figure VI.12* :

- Le chrome(VI) seul en solution ne subit pas de transformation sous irradiation.
- La disparition du chrome(VI) est très faible en absence de lumière et en présence de FeNTA. Nous avons trouvé que la disparition du chrome(VI) est d'environ 5 % au bout de 4 heures. Cette perte de 5% observée au bout de quelques heures n'évolue plus par la suite pendant plusieurs jours.

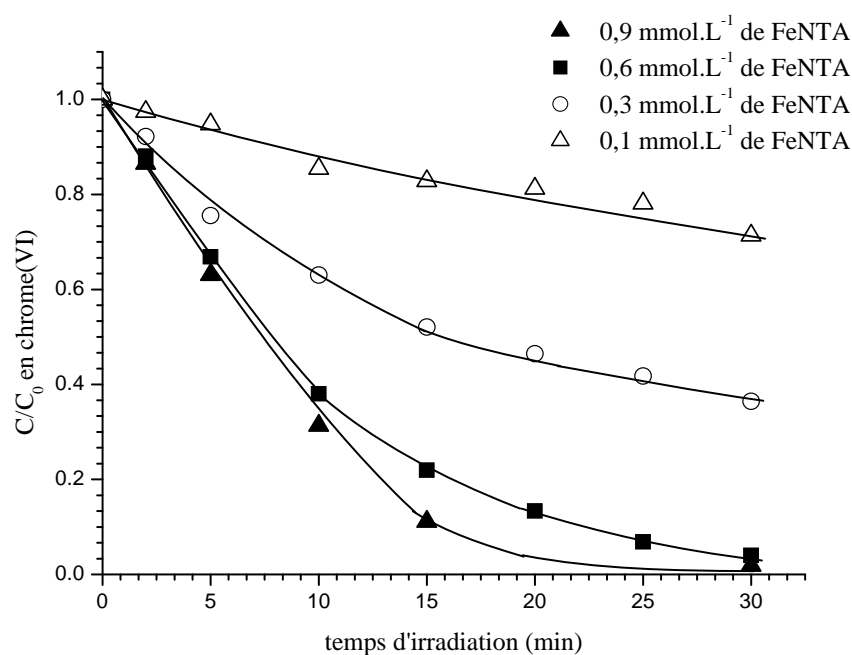
- Une forte disparition de chrome(VI) a été observée lors de l'irradiation du mélange FeNTA-chrome(VI). Cette disparition de chrome(VI) est très rapide en début d'irradiation puis elle ralentit. 90% de la concentration de chrome(VI) de départ a disparu au bout de 4 heures d'irradiation.



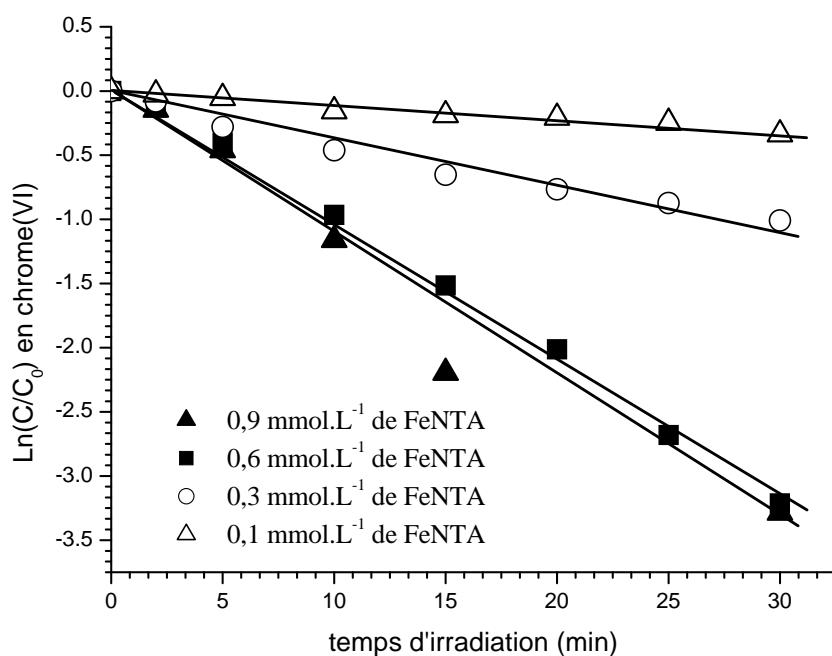
**Figure VI.12 :** Cinétique de disparition du chrome(VI) dans différentes conditions. Chrome(VI) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), FeNTA ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{irr.}} = 313 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 7,0$ .

### B-2-Effet de la concentration de FeNTA

L'évolution de la concentration du chrome(VI) a été suivie lors de l'irradiation du mélange chrome(VI)-FeNTA à différentes concentrations de FeNTA. La concentration du chrome(VI) est maintenue constante et égale à  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et les concentrations du FeNTA sont comprises entre  $1 \times 10^{-4}$  et  $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats sont présentés sur la **figure VI.13**.



**Figure VI.13(a) :** Cinétiques de disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration initiale du complexe FeNTA.  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ;  $\text{pH} = 7,0$ ; solution aérée, milieu aéré.

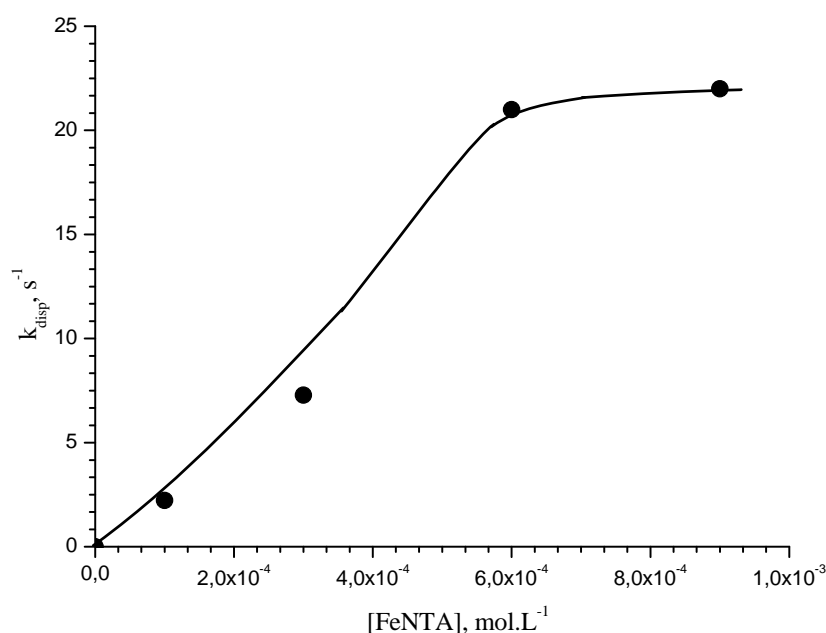


**Figure VI.13(b) :** Linéarisation des cinétiques de disparition du chrome(VI),  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ;  $\text{pH} = 7,0$ ; solution aérée.

Lors de l'irradiation, nous avons noté que la disparition du chrome(VI) est plus importante quand la concentration initiale du FeNTA augmente. Comme on peut le voir dans le tableau suivant les valeurs de la constante de vitesse apparente de disparition de chrome(VI) augmentent avec la concentration en FeNTA jusqu'à  $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , puis se stabilisent pour une concentration en FeNTA égale à  $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (*figure VI.14*) :

[FeNTA], mol.L <sup>-1</sup>	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$
$k_{\text{disp}} \times 10^{-4}, \text{s}^{-1}$	2,3	7,3	21	22

**Tableau VI.4** : Constantes de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) à différentes concentrations en FeNTA.  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ;  $\text{pH} = 7,0$ ; solution aérée.



**Figure VI.14** : Evolution de la constante de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration de FeNTA

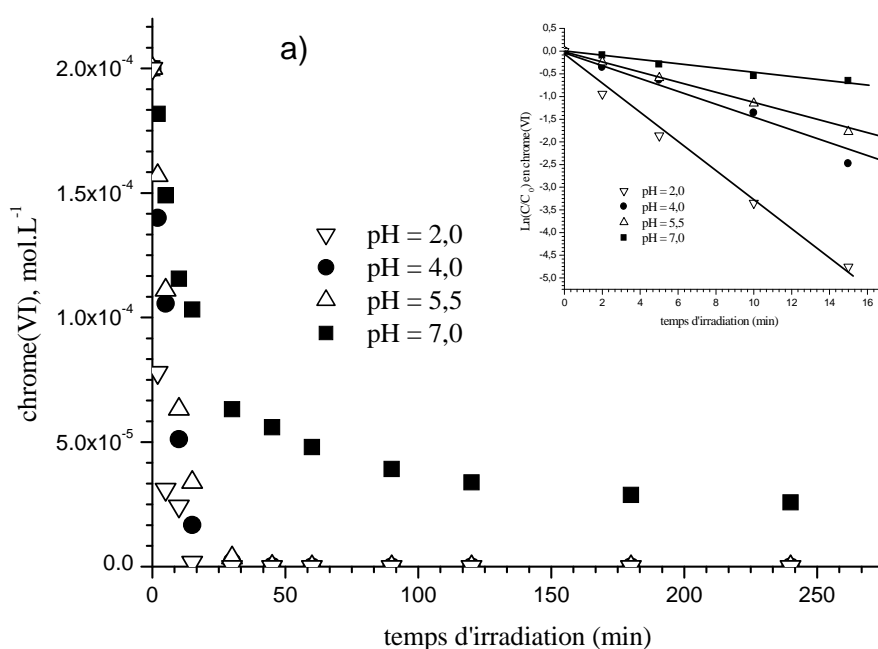
### B-3- Effet du pH

Des solutions de concentration  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en chrome(VI), et  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en FeNTA à différents pH (2,0, 4,0, 5,5 et 7,0) ont été préparées. Les irradiations ont été



effectuées dans l'enceinte à 313 nm en milieu aéré. Les cinétiques de disparition en chrome(VI) et de formation du fer(II) sont reproduites sur les *figures VI.15 (a et b)* :

Nous pouvons remarquer que la disparition du chrome(VI) est rapide et totale lorsque le pH initial de la solution est compris entre 2,0 et 5,5. Cette disparition est d'autant plus rapide que le pH est acide. A pH neutre, la disparition du chrome(VI) est rapide en début d'irradiation puis ralentit fortement par la suite. Nous obtenons 85% de chrome(VI) transformé au bout de 240 minutes d'irradiation.

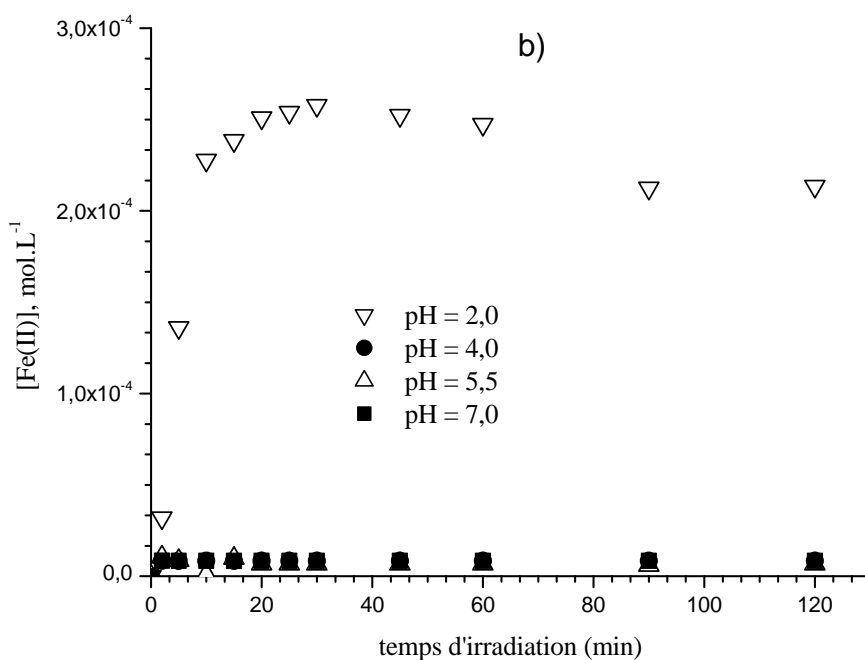


**Figure VI.15(a) :** Disparition du chrome(VI) en fonction du pH lors de l'irradiation de solutions de  $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[chrome(VI)] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ .

Les constantes de vitesses de disparition du chrome(VI) ont été aussi calculées lors de l'irradiation. Les valeurs sont consignées dans le tableau VI.5 en fonction du pH initial de la solution.

pH initial	2,0	4,0	5,5	7,0
$k_{disp} \times 10^{-4}, \text{ s}^{-1}$	52	27	20	7,3

**Tableau VI.5 :** Constante de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) en fonction du pH initial de la solution.  $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[chrome(VI)] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ ; solution aérée.



**Figure VI.15(b) :** Formation du fer(II) en fonction du pH lors de l'irradiation de solutions de  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ , milieu aéré.

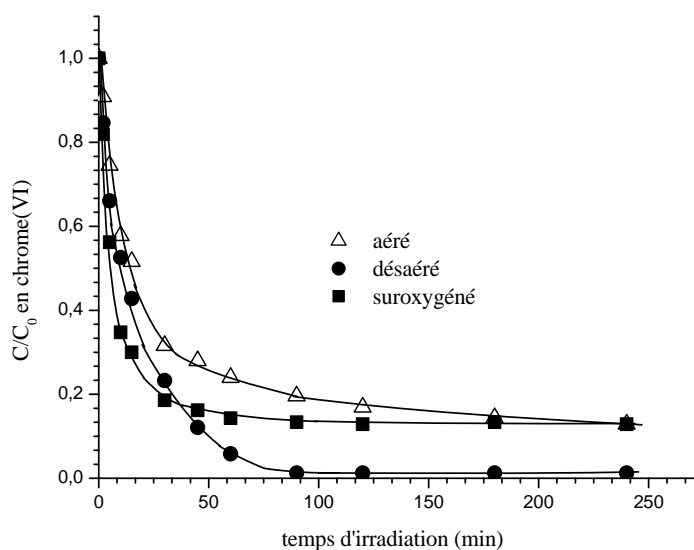
Nous n'avons pas observé de formation de fer(II) pour des pH compris entre 4,0 et 7,0. En revanche, la formation du fer(II) est très rapide dès le début de l'irradiation à pH égal 2,0, puis elle ralentit et atteint un pseudo plateau à environ  $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , plateau atteint après 30 minutes d'irradiation. La concentration de fer(II) au pseudo plateau est inférieure à la concentration du complexe de FeNTA présent initialement dans le mélange. Ensuite pour des temps d'irradiation plus longs le fer(II) est oxydé et nous observons une baisse de sa concentration.

#### **B-4- Effet de la concentration en oxygène**

L'effet de l'oxygène a été étudié dans trois conditions différentes, solution saturée en oxygène, aérée et désaérée et ceci aux deux pH extrêmes 2,0 et 7,0.

$$pH = 7,0$$

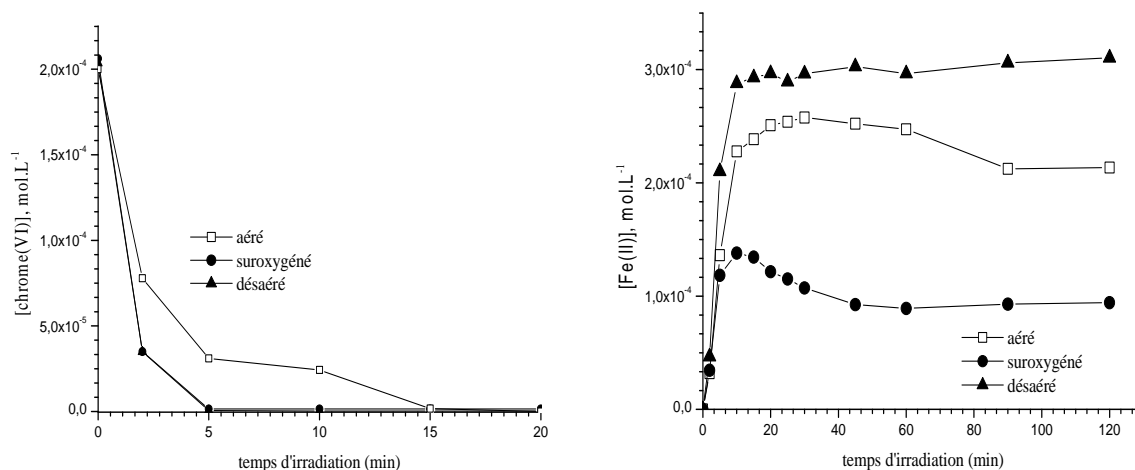
La *figure VI.16* montre que la vitesse initiale de disparition du chrome(VI) est plus rapide en milieu suroxygéné par rapport aux milieux aéré ou désaéré. Par contre, la deuxième partie des cinétiques d'irradiation montre un fort ralentissement de la disparition du chrome(VI) en milieu aéré et suroxygéné pour arriver à 85% de disparition du chrome(VI) après 4 heures d'irradiation, alors que le chrome(VI) disparaît totalement après 100 minutes d'irradiation dans une solution désaérée. L'absence d'oxygène semble favoriser la disparition du chrome(VI) dans la deuxième partie de la cinétique.



**Figure VI.16 :** Disparition du chrome(VI) en fonction de la concentration en oxygène :  $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[chrome(VI)] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $pH = 7,0$ ;  $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ .

$$pH = 2,0$$

L'effet d'oxygène a également été analysé à  $pH = 2,0$  pour un même mélange de chrome(VI) et FeNTA ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'irradiation a été effectuée à 313 nm en milieu aéré, désaéré et suroxygéné. Les résultats, présentés sur la *figure VI.17*, montrent que la disparition du chrome(VI) est rapide et totale. Dans ce cas là il n'y a pas d'effet significatif de la présence ou non d'oxygène dans la solution, nous pouvons juste noter un ralentissement de la disparition de chrome(VI) en milieu aéré.



**Figure VI.17 :** Disparition du chrome(VI) et formation du fer(II) en fonction de la concentration en oxygène.  $[FeNTA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[chrome(VI)] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $pH = 2,0$ ;  $\lambda_{excitation} = 313 \text{ nm}$ .

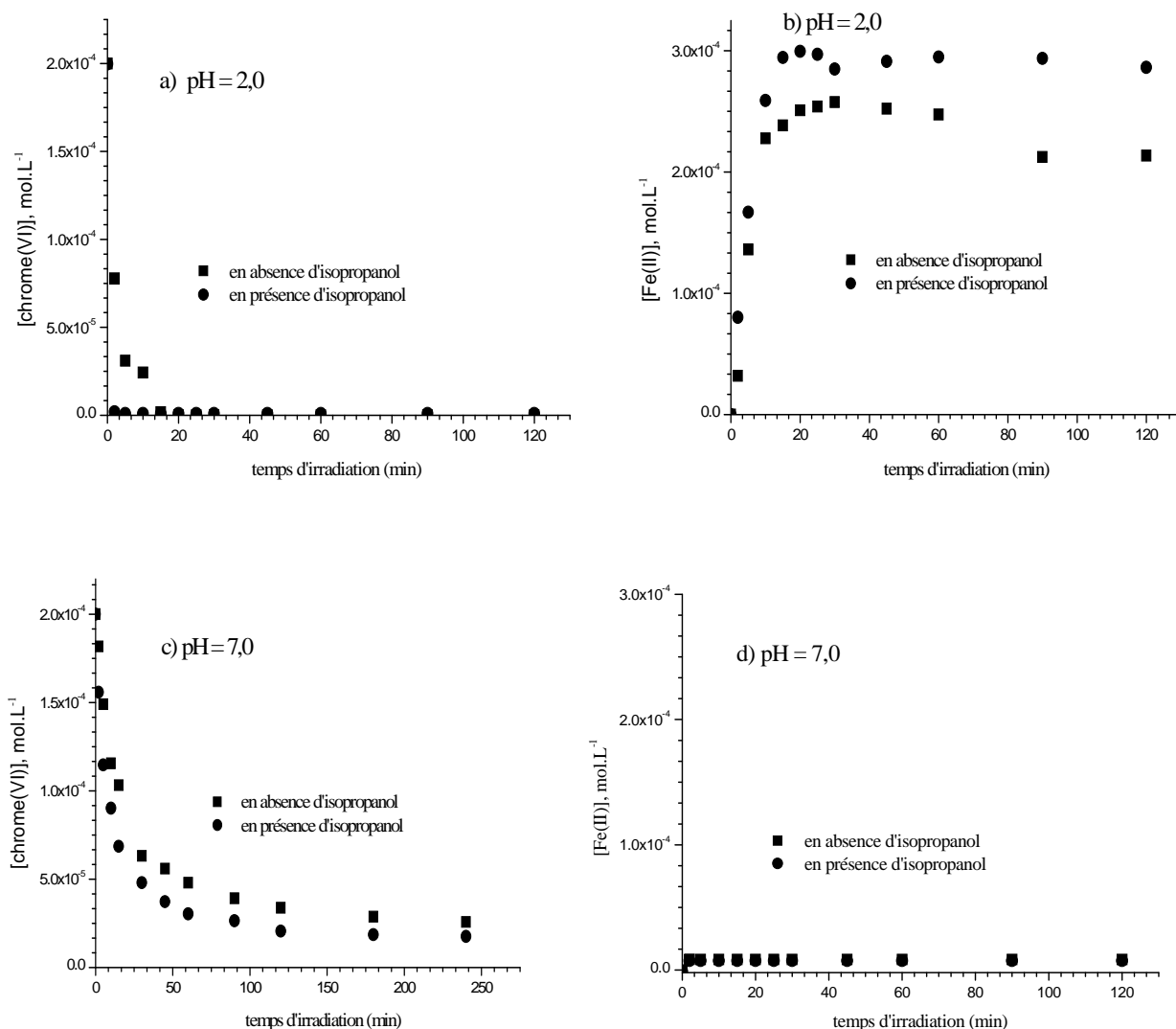
Par contre, la formation du fer(II) est beaucoup plus sensible à la présence d'oxygène. Dans les trois cas étudiés, la vitesse de formation du fer(II) est rapide en début d'irradiation puis elle ralentit et atteint une valeur plateau. Cette concentration stationnaire augmente lorsque que la concentration d'oxygène diminue. Il faut signaler qu'en milieu désaéré, la concentration du fer(II) au plateau est pratiquement égale à la concentration du FeNTA présent initialement en solution. En revanche, en milieu suroxygéné et en milieu aéré, la concentration de fer(II) passe par un maximum, sa valeur au plateau est nettement inférieure à la concentration initiale du FeNTA, illustrant une oxydation du fer(II).

### B-5-Influence de l'isopropanol

L'irradiation à 313 nm du mélange chrome(VI) et FeNTA ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à pH 7,0 ou 2,0 et en présence de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  d'isopropanol, montre un léger effet sur la disparition du chrome(VI) qui disparaît un peu plus rapidement en présence d'isopropanol. Ce résultat est expliqué par la réaction bien connue d'oxydation (ou de photooxydation) des alcools par le chrome(VI) (*Hasan et Rocek, 1972*).

Pour la formation du fer(II), un effet de la présence d'isopropanol a été observé lorsque le pH initial de la solution est égal à 2,0. Nous notons qu'en présence d'isopropanol la concentration du fer(II) au plateau est pratiquement égale à la concentration initiale du

FeNTA comme dans le cas des solutions désaérées. Sans isopropanol la concentration en fer(II) atteint un maximum égal à  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (*figure VI.18*).

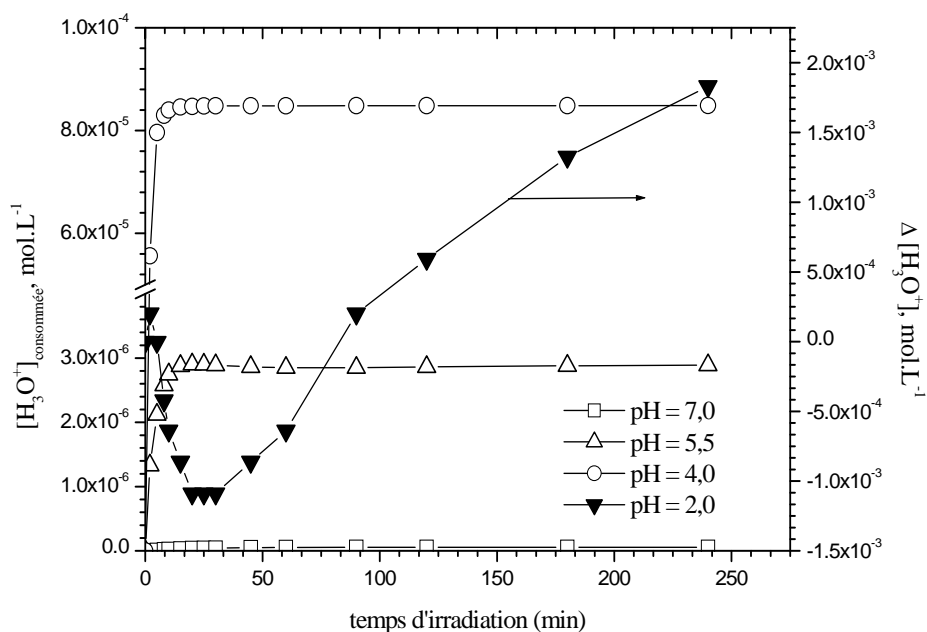


**Figure VI.18 :** Evolution de la disparition du chrome(VI) et formation du fer(II) sous irradiation dans le mélange :  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 2,0$  (a et b);  $\text{pH} = 7,0$  (c et d);  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ , milieu aéré, avec et sans isopropanol.

### B-6-Variation du pH

L'évolution de la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  a été suivie lors de l'irradiation de mélanges chrome(VI)-FeNTA ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à 313 nm, et à différents pH. Les résultats sont présentés sur la *figure VI.19*. Nous avons noté une consommation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à

tous les pH à la fin de l'irradiation (4 heures) sauf à pH = 7,0 où cette variation en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est insignifiante. Pour les pH = 4,0 et 5,5 la consommation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est rapide en début d'irradiation puis elle ralentit pour ne plus évoluer après 20 minutes d'irradiation. Le cas du pH = 2,0 est plus complexe puisque nous avons tout d'abord une formation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  puis ensuite une consommation de cette espèce, avec comme bilan global une perte de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



**Figure VI.19 :** Evolution de la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  au cours de l'irradiation du mélange chrome(VI) et complexe de FeNTA à différents pH.  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ; milieu aéré.

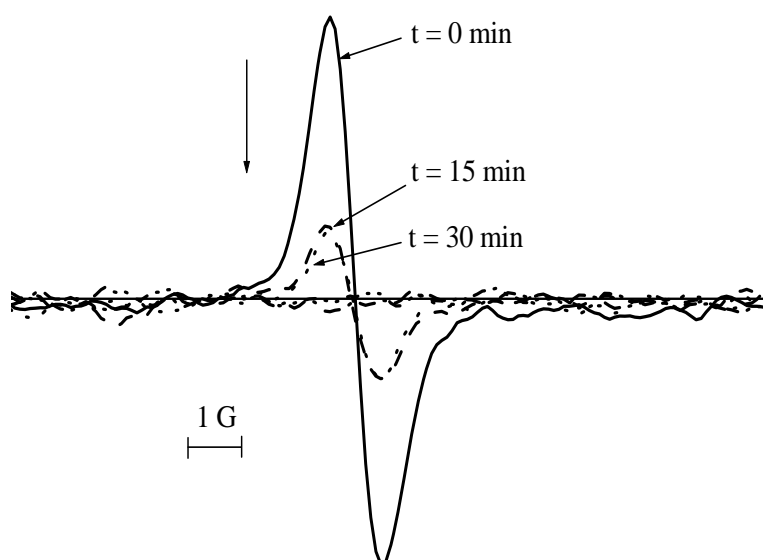
Après 4 heures d'irradiation le pH passe de 2,0 à 2,15 et de 4,0 à 6,5 et de 5,5 à 7,2 dans le cas du pH = 5,5, l'augmentation de ce dernier peut être due au phénomène de carbonatation d'une eau.

### B-7-Spéciation du chrome en solution au cours de l'irradiation

Pour cela, nous avons utilisé la résonance paramagnétique électronique pour mettre en évidence la formation photochimique du chrome(V) suspecté d'être la première espèce créée lors du processus de réduction du chrome(VI). En effet le chrome(V) sera détectable à température ambiante, car de configuration électronique  $3d^1$ , il est paramagnétique. Le chrome(IV) est lui diamagnétique à température ambiante (configuration électronique  $3d^2$ ),

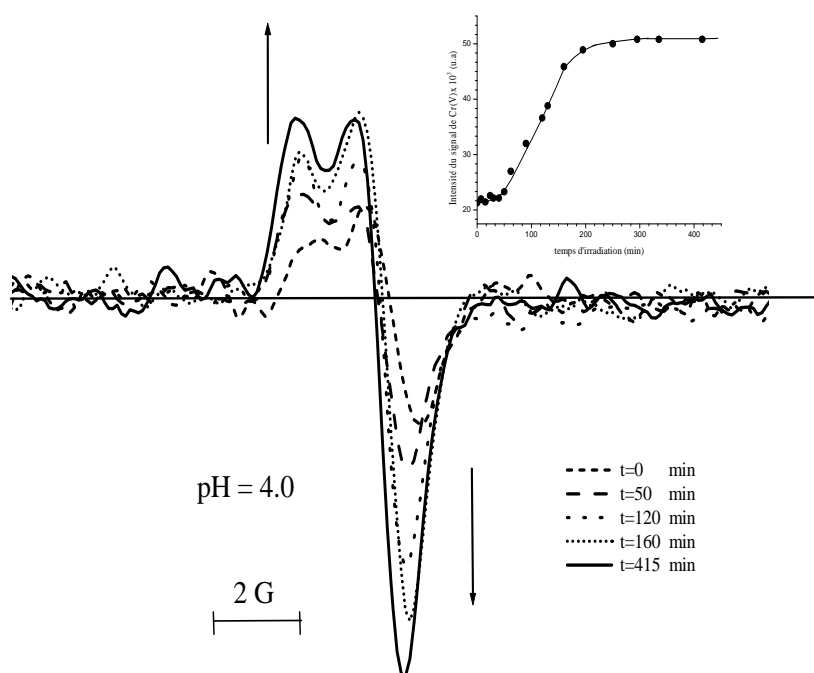
quant au chrome(III) qui est paramagnétique, il présente un signal large et de faible intensité ( $3d^3$ ).

Afin de caractériser plus précisément ces espèces de chrome, nous avons analysé le mélange de FeNTA et chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par RPE, sous irradiation continue à  $\lambda > 300 \text{ nm}$ , à pH égal à 2,0 (**figure VI.20**). Au temps  $t = 0$ , un signal intense et fin a été enregistré. Ce signal qui correspond à la formation d'un chrome(V) (**Lafond et al., 2000, Pizzocaro et al., 2002**) est soit d'origine thermique (réactivité entre FeNTA et le chrome(VI) en absence de lumière) soit dû au fait que lors de la mise en place de l'expérience la solution n'a pas été suffisamment protégée de la lumière. Ce signal fin et intense observé dès le début diminue très rapidement au cours de l'irradiation pour disparaître complètement après 30 minutes d'irradiation. Aucun signal RPE n'est observé pour de plus long temps d'irradiation. Cependant le signal du chrome(III) étant très faible et large (plusieurs centaines de Gauss), il est donc très difficile à mettre en évidence par cette technique. En fait, dans ces conditions la formation de chrome(III) a été clairement mise en évidence par spectrophotométrie UV-visible (cf. page 227).



**Figure VI.20 :** Evolution photochimique du signal RPE au cours de l'irradiation d'un mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  –  $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation, à pH = 2,0 ;  $\lambda > 300 \text{ nm}$ .

Des mesures en résonance paramagnétique électronique sous irradiation ( $\lambda > 300$  nm), ont également été réalisées à pH égal à 4,0 (*figure VI.21*). Le signal obtenu correspond à la formation de chrome(V) qui s'accumule en solution. L'intensité du signal, qui comme précédemment n'est pas nulle à  $t = 0$  minute, augmente régulièrement jusqu'à une valeur stable après 200 minutes d'irradiation. Ce type de signal dissymétrique a déjà été observé lors de la réduction ou photoréduction du chrome(VI) (*Bolte et al., 1986 ; Pizzocaro et al., 1998*).



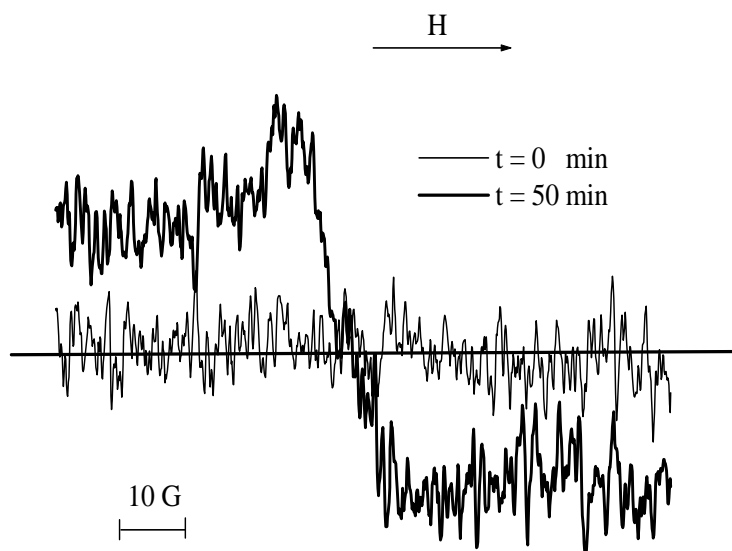
**Figure VI.21 :** Evolution photochimique du signal RPE au cours de l'irradiation du mélange de FeNTA – chrome(VI) ( $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  –  $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps d'irradiation, à pH = 4,0 ;  $\lambda > 300$  nm.

Ce résultat est en accord avec l'évolution du spectre UV-visible sous irradiation de solutions où l'absorbance à grandes longueurs d'onde augmente pour atteindre une valeur stable (cf. page 230).

La stabilisation du chrome(V) par complexation avec différents groupements chélatant (OH, CONH<sub>2</sub>) a également été rapportée (*Lafond et al., 2000*).

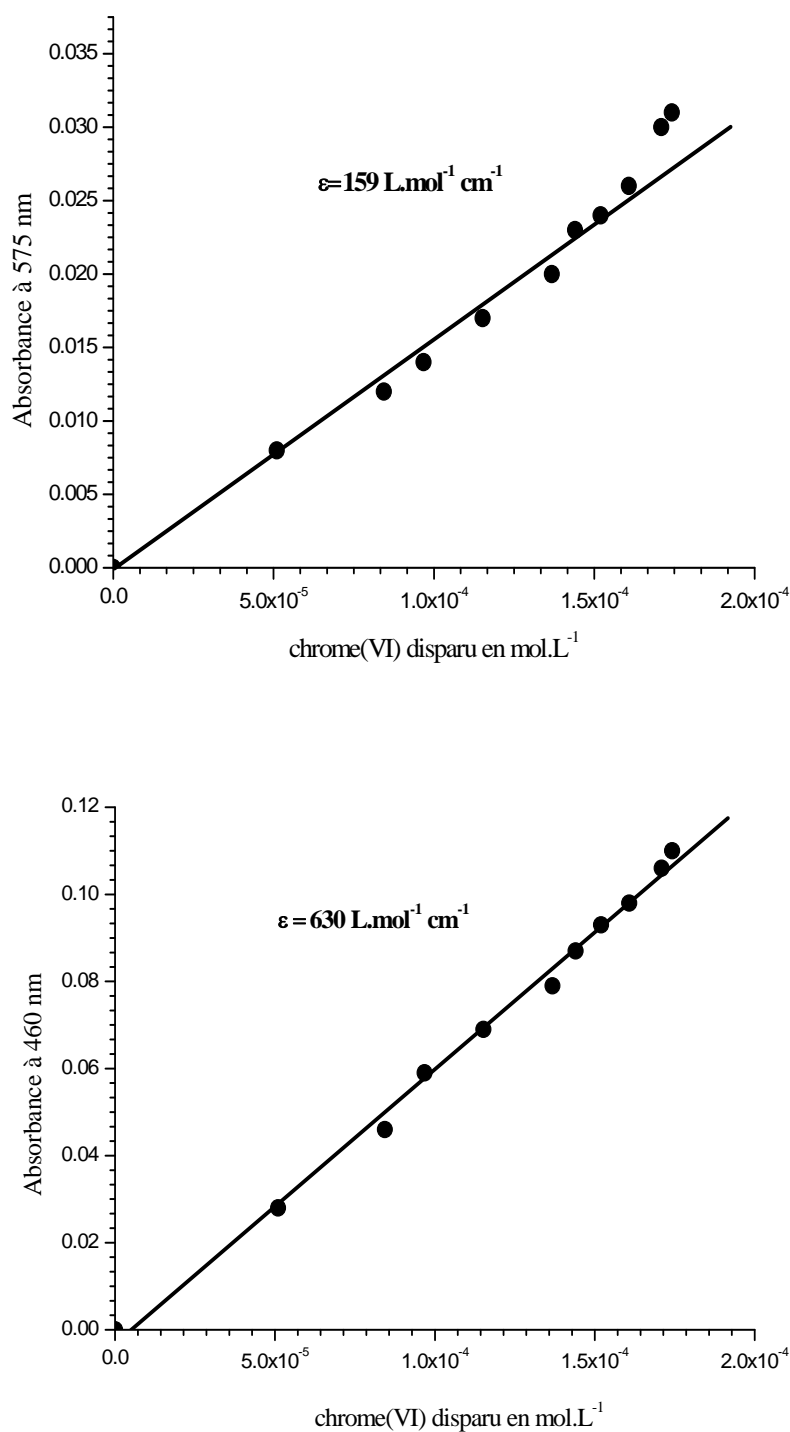


A pH = 7,0 l'étude a été réalisée sur 50 minutes d'irradiation en lumière polychromatique ( $\lambda > 300$  nm). Les spectres RPE sont représentés sur la **figure VI.22**.



**Figure VI.22 :** Spectres RPE obtenus au cours de l'irradiation du chrome(VI) ( $3,6 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) et du complexe de FeNTA, ( $9 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), à pH = 7,0, ( $\lambda > 300$  nm).

Comme le montre la **figure VI.22**, nous obtenons un signal très faible qui pourrait correspondre à un signal de chrome(V). En effet ce type de signal, comme dans le cas à pH = 4,0, fait penser à du chrome(V) fortement stabilisé par complexation. Pour préciser l'éventuel présence de chrome(V) à ce pH nous avons comparé l'absorption à deux longueurs d'onde dans le domaine du visible lors de l'irradiation à 313 nm du mélange de FeNTA et chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $2 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) à pH 7,0 (cf : **figure VI.5**) en fonction de la concentration en chrome(VI) disparu (**figure VI.23**). Nous obtenons une bonne corrélation linéaire entre ces deux paramètres et en considérant que tout le chrome(VI) est transformé en cette espèce de chrome(V) nous pouvons, d'après ces droites, évaluer les coefficients d'absorption molaire du complexe de chrome(V) formé. Les coefficients d'absorption molaire sont égaux à 630 et 159 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 460 et 575 nm respectivement.

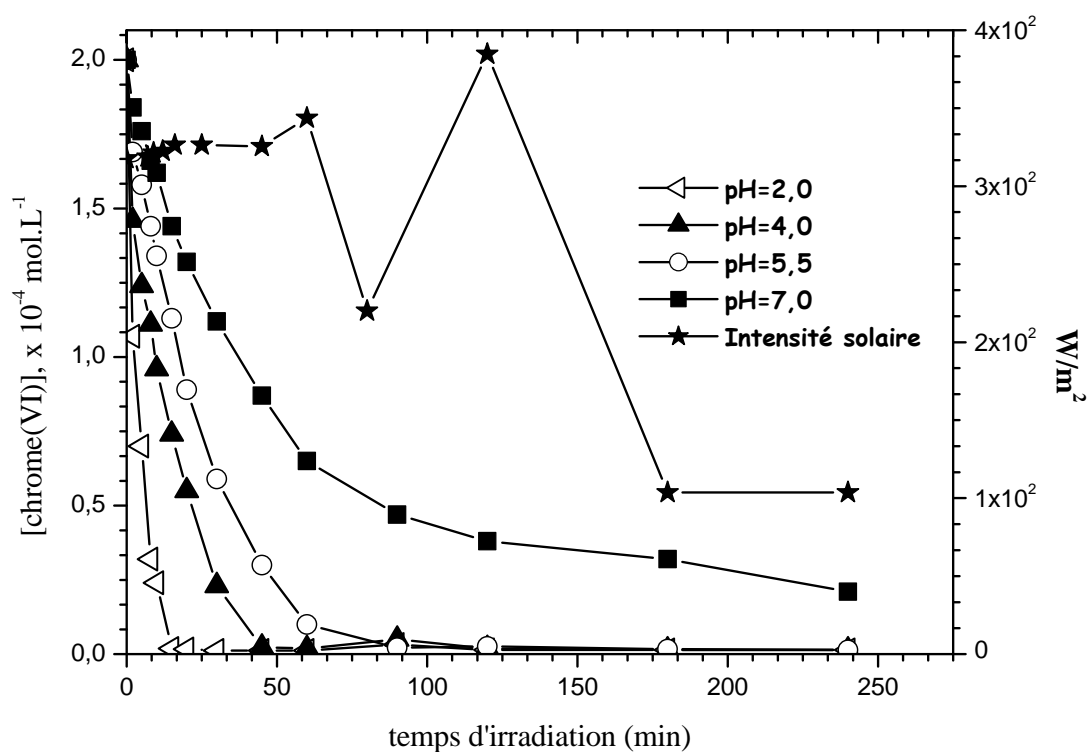


**Figure VI.23 :** Variation de l'absorbance à 460 et 575 nm en fonction du chrome(VI) disparu au cours d'irradiation du chrome(VI) et du complexe FeNTA à pH neutre.  $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{excitation}} = 313 \text{ nm}$ ; milieu aéré, pH = 7,0.

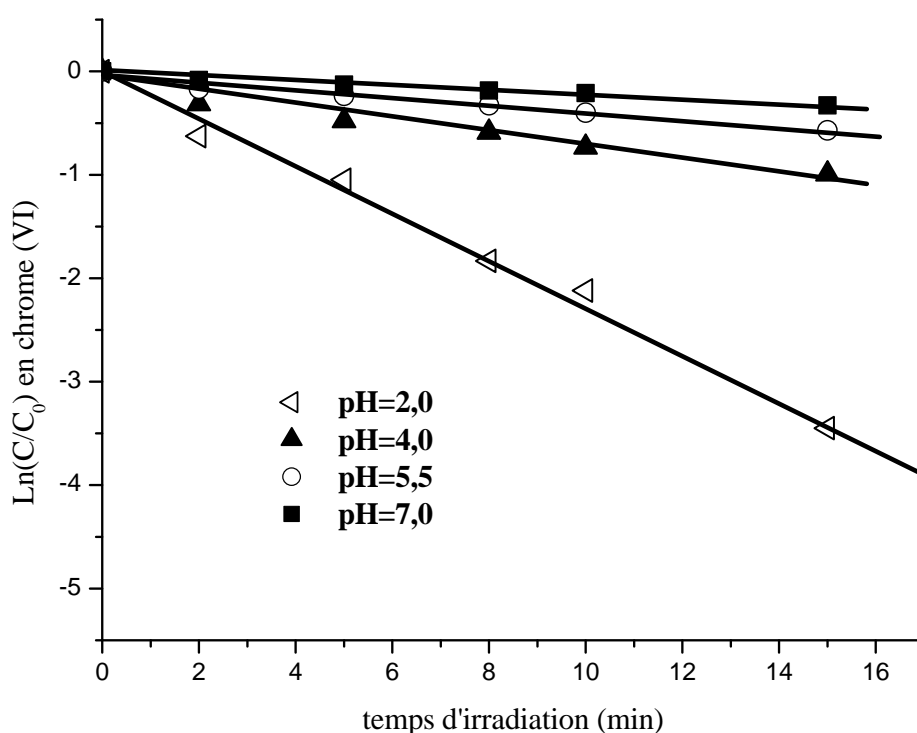
**B-8- Projection à l'environnement**

Les mélanges FeNTA et chrome(VI) ( $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été exposés en lumière naturelle. Nous avons suivi la disparition du chrome(VI). L'exposition a été réalisée à Clermont-Ferrand en juillet 2004 (puissance moyenne de l'irradiation solaire  $35 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

Nous avons constaté comme lors de l'irradiation en enceinte à 313 nm que la disparition du chrome(VI) dépend du pH, ainsi cette disparition est plus rapide, lorsque le pH initial de la solution diminue. La disparition du chrome(VI) est totale au bout de 20, 40, 90 minutes d'irradiation pour des pH égaux à 2,0, 4,0 et 5,5 respectivement. A pH égal 7,0 seulement 90 % du chrome(VI) a disparu après 4 heures d'irradiation (*figure VI.24*).



**Figure VI.24(a) :** Disparition du chrome(VI) lors de l'irradiation solaire d'un mélange : ( $[\text{FeNTA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{chrome(VI)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).



**Figure VI.24(b) :** Linéarisation de disparition du chrome(VI) lors de l'irradiation solaire.

En parallèle, nous avons calculé les constantes de vitesse apparente de disparition de chrome(VI) à différents pH, sous irradiation solaire. Nous avons noté comme lors de l'irradiation en enceinte à 313 nm que la vitesse de disparition augmente lorsque le pH initial de la solution diminue.

pH initial	2,0	4,0	5,5	7,0
$k_{\text{disp}} \times 10^{-4}, \text{s}^{-1}$	37	10	7	3

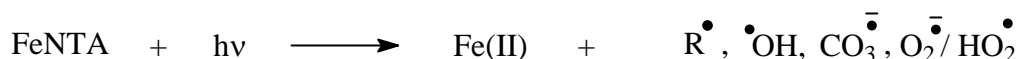
**Tableau VI.6:** Constante de vitesse apparente de disparition du chrome(VI) en fonction du pH initial de la solution, sous irradiation solaire.

Il faut cependant noter que dans ce cas, chaque composé peut servir de photoinducteur pour la dégradation de l'autre.

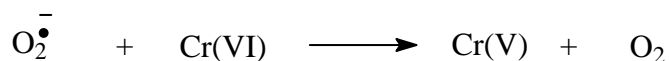
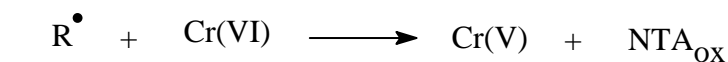
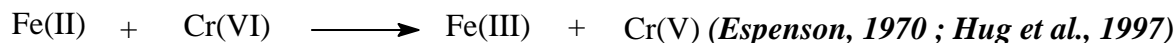
**B-9- Mécanisme réactionnel et discussion**

En présence de complexes de fer (FeNTA) et sous irradiation, nous avons observé une réduction du chrome(VI) dans les différents mélanges étudiés. Les processus physico-chimiques intervenant pendant l'irradiation ont été examinés grâce à une étude cinétique basée sur la mesure des concentrations en chrome(VI) suivie par spectrophotométrie après complexation avec la 1,5-diphénylcarbazide, en chrome(V) mis en évidence par RPE et en chrome(III) mis en évidence et mesuré par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie de fluorescence. Grâce à ces outils analytiques nous avons pu montrer que l'irradiation du complexe FeNTA en milieu aqueux, conduit à une réduction du chrome(VI) en chrome(V) à tous les pH, suivi d'une réduction en chrome(III) très rapide à pH égal à 2,0 et beaucoup plus lente à pH = 4,0.

On peut alors schématiser la réaction photochimique de la façon suivante. Le complexe FeNTA sous irradiation subit un processus de photooxydoréduction conduisant à un transfert de charge entre le ligand et le fer(III) produisant la réduction du métal en fer(II) et l'oxydation du ligand. D'après notre étude précédente les radicaux suivants sont photogénérés à 313 nm :  $R^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  /  $HO_2^\bullet$ ,  $OH^\bullet$  et  $CO_3^{\bullet-}$  (R représente l'acide nitrilotriacétique).

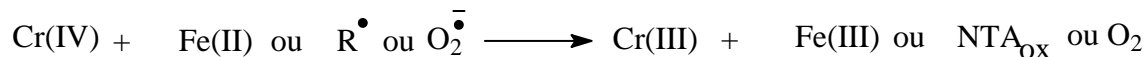
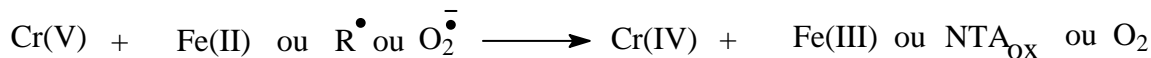


Le fer(II) formé ainsi que les différents radicaux peuvent ensuite réagir sur le chrome(VI) pour le réduire en chrome(V).



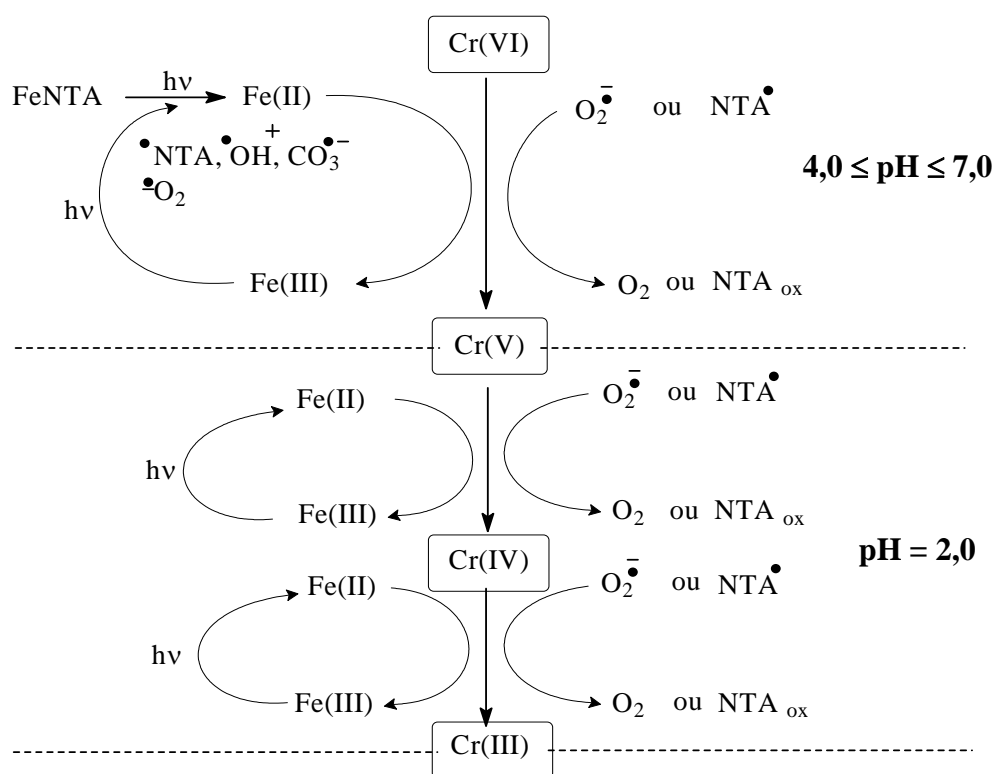
Selon le pH on observe une stabilisation du chrome(V) plus ou moins importante.

La présence de chrome(III) peut s'expliquer par le même type de réaction à partir du chrome(V) en présence d'un réducteur tel que le Fe(II),  $R^\bullet$  ou  $O_2^{\bullet-}$ .



Ces réactions sont fortement favorisées en milieu acide.

Dans ce système le fer(II) peut être oxydé en fer(III) par de nombreuses réactions. Le fer(III) de nouveau formé est soit sous forme de complexes aqueux soit complexé par un ligand organique photoproduit de la dégradation de NTA par exemple. Ces différentes espèces de fer(III) sont photoactives et vont donc de nouveau subir une réaction de photooxydoréduction. Cette suite de réactions en présence de chrome permet d'entretenir le cycle photocatalytique basé sur le couple fer(III)/fer(II). Sur le **schéma VI.1**, nous présentons le mécanisme réactionnel de transformation du chrome(VI) en présence de FeNTA.



**Schéma VI.1** : Mécanisme réactionnel de photoréduction du chrome(VI) en présence de FeNTA.

Fe(III) et Fe(II) représentent les complexes de fer pouvant se former dans le milieu.

### Conclusion

*Dans cette partie nous avons étudié l'impact, que pouvait avoir un complexe de fer irradié, sur un polluant inorganique comme le chrome(VI). Les résultats obtenus montrent une bonne efficacité pour la disparition du chrome(VI), les rendements quantiques à 313 nm sont de l'ordre de 0,1. De plus, d'un point de vue de l'environnement et donc du devenir d'un composé chimique dans le milieu aquatique, il faut noter que ce processus de photooxydoréduction est très efficace pour des pH compris entre 2,0 et 7,0. On peut donc envisager que ce type de processus ait lieu dans les eaux de surface.*

*Afin d'élucider les mécanismes mis en jeu des études de spéciation du chrome ont été menées utilisant différents outils analytiques comme la spectrophotométrie UV-visible, des dosages chimiques ou la spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique. Nous avons montré que si le pH n'avait pas beaucoup d'influence sur l'efficacité de disparition du chrome(VI) par contre l'espèce de chrome formé après la disparition du chrome(VI) dépendait du pH. Bien que dans tous les cas étudiés une réduction du chrome(VI) soit effective, les différentes expériences réalisées indiquent que le chrome(VI) est réduit en chrome(III) à pH 2,0 alors que le chrome(V) est l'espèce obtenue à pH 4,0 et 7,0. Ce résultat est extrêmement important pour les problèmes de pollution et de remédiation de l'environnement. En effet, le chrome(III) est considéré comme une forme de chrome non toxique pour différentes espèces (souvent même la forme nutritionnelle) alors que le chrome(V), qui est l'état de valence final du chrome dans notre processus photochimique à pH 7,0 (et 4,0), est une espèce du chrome extrêmement toxique pour de nombreux organismes vivants.*

*D'après ces résultats, nous pouvons donc dire que le couple complexe de fer (FeNTA) et lumière solaire n'est pas suffisant pour régler à lui seul les contaminations par le chrome(VI) de la grande majorité des compartiments aquatiques naturels. Cependant, il est clair que ce processus photoredox contribuera à la réduction de chrome(VI) dans les milieux aquatiques. La réduction du chrome peut être due à différentes espèces photogénérées à partir du complexe de fer comme le fer(II), l'anion superoxyde ou le radical hydroperoxyde et le radical issu de l'acide carboxylique obtenus lors du processus photoredox.*

*Ces conclusions mettent en avant une fois de plus l'importance de ne pas se cantonner à la seule disparition du polluant de départ mais de suivre la chaîne de sa dégradation jusqu'à la transformation finale.*



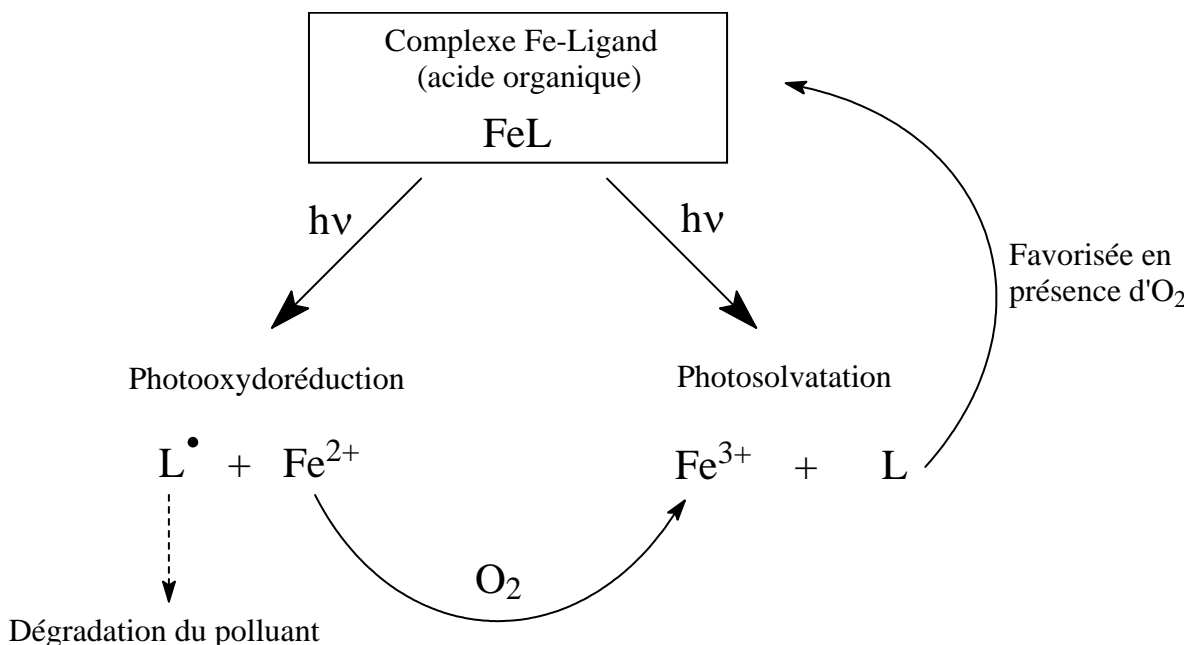
# **Conclusion Générale**

### Conclusion générale

Les résultats obtenus pendant cette thèse ont montré que le couple lumière solaire/complexe de fer avait un impact sur le devenir de composés chimiques présents dans le compartiment aquatique. Nous avons travaillé avec deux complexes de fer différents formés l'un avec l'acide nitrilotriacétique, composé exogène et l'autre avec l'acide citrique qui est un composé naturellement présent dans l'environnement car produit et consommé par les microorganismes.

De nombreuses similitudes entre les deux complexes de fer ont été mises en évidence au cours de ce travail :

- Le rôle de l'oxygène est complexe dans les systèmes étudiés puisqu'il est indispensable à la dégradation du polluant mais est un paramètre négatif pour la photoréactivité des complexes. En fait, sous irradiation deux processus principaux (photosolvatation et photooxydoréduction) sont en compétition et peuvent expliquer ce résultat. Ces processus avaient été déjà envisagés lors de la thèse de S. Andrianirinaharivelo (1992) :



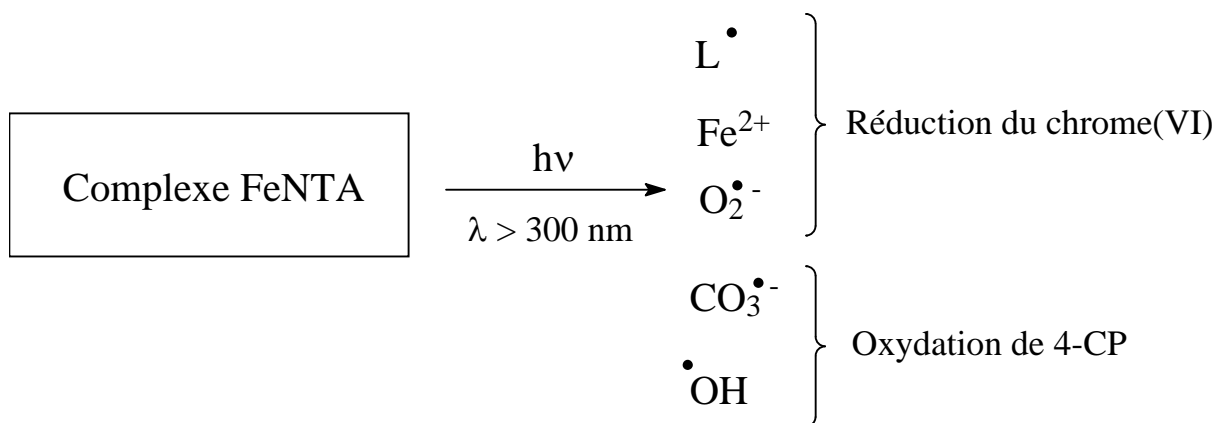
*En présence d'oxygène et en milieu neutre le fer(II) est facilement oxydé en fer(III). Cette réoxydation est favorisée par la présence de la molécule chelatante L. Ce processus permet d'expliquer les plus faibles rendements quantiques obtenus en présence d'oxygène.*

*- La photoréactivité des deux complexes ( $\Phi_{\text{Fe complexe}}$ ) est plus importante en présence d'un composé chimique par rapport à celle observée quand le complexe est seul en solution. Le processus photoredox est favorisé en présence d'une molécule tierce pouvant réagir avec les espèces primaires générées à partir du complexe.*

*- Une des avancées importantes de ce travail sur la photochimie des complexes de fer en solution aqueuse et l'identification des espèces radicalaires photogénérées initialement à partir du processus redox impliquant le complexe de fer :  $\text{RCO}_2^\bullet$  à plus grandes longueurs d'onde et  $\text{CO}_3^\bullet$  à plus courtes longueurs d'onde. Ces deux espèces sont à l'origine de la dégradation du composé organique*

*En termes d'efficacité pour la dégradation du polluant présent dans le milieu aqueux, les rendements quantiques de disparition du 4-CP à pH = 6,0 sont toujours supérieurs en présence de FeCitrates par rapport à FeNTA, 0,025 pour 0,012 à 365 nm et 0,045 pour 0,030 à 313 nm. Dans nos conditions de travail le complexe FeCitrates est donc initialement plus photoactif pour la dégradation du composé organique que le complexe FeNTA. Pour la suite du processus, le comportement photochimique du fer libéré en solution, très majoritairement influencée par le pH, va contrôler l'efficacité de la réaction de disparition du polluant.*

*Pour le couple FeNTA/lumière solaire nous avons regardé son impact à la fois sur un composé organique le 4-CP et sur un polluant inorganique le chrome(VI). Il apparaît que ce complexe de fer FeNTA peut provoquer sous irradiation la réduction d'un polluant inorganique comme l'oxydation d'un substrat organique.*



Dans le premier cas, ce sont les propriétés oxydantes du chrome qui vont intervenir sur les espèces réductrices résultant du processus photoredox initial dans le complexe FeNTA. Dans le second cas, il y a interaction entre le substrat et les radicaux oxydants résultants de ce même processus. Les radicaux oxydants formés sont des espèces très réactives qui vont pouvoir oxyder pratiquement toutes les substances organiques tandis que pour la réduction du chrome cela va dépendre des couples redox mis en jeu. Il est certain que dans un futur proche, il faudra voir la généralisation éventuelle de cette ambivalence qui revêt une importance essentielle pour le devenir des polluants dans l'environnement aquatique. Ainsi, l'étude du système ternaire complexe FeNTA, chrome(VI), polluant organique apparaît aux vues de ces résultats comme très prometteuse.

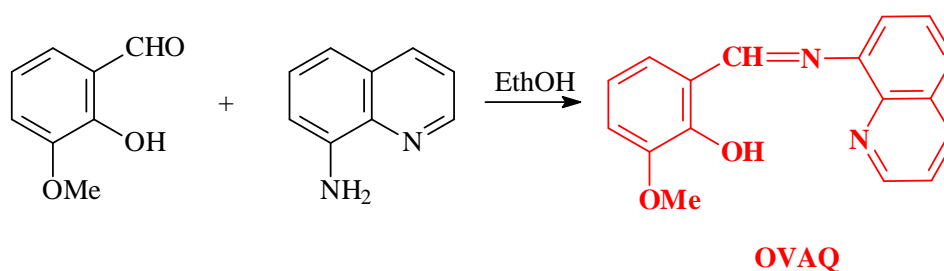
# **Annexe**

## Annexe

### Synthèse de l'Ortho-vanilline-8-aminoquinoline (OVAQ)

#### Le principe :

La réaction de synthèse est une réaction de dismutation entre Ortho-vanilline et 8-aminoquinoline dans l'éthanol absolu comme solvant. La réaction bilan est la suivante :



#### La synthèse :

Une solution d'Ortho-vanilline a été préparée par dissolution de 0,760 g dans 10 mL de l'éthanol absolu. La solution de 8-aminoquinoline est préparée par dissolution de 0,720 g (0,50 mol) dans 10 mL de l'éthanol absolu. Le mélange de ces deux solutions d'Ortho-vanilline et 8-aminoquinoline est mis à reflux pour 3 heures. Le mélange est refroidi à la température ambiante jusqu'à cristallisation parfaite, en filtrant, en recristallisant et en séchant le mélange. A la fin, on obtient un cristal rouge qui correspond à l'Ortho-vanilline-8-aminoquinoline (OVAQ).

#### Identification du produit :

Nous avons identifié notre produit par infrarouge (*figure 1*), En effet nous avons observé plusieurs bandes :  $\nu_{C=N}$  (1619  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{O-Ar}$  (1243  $\text{cm}^{-1}$ ). L'apparition d'une bande vers 1619  $\text{cm}^{-1}$  montre clairement la formation d'OVAQ.

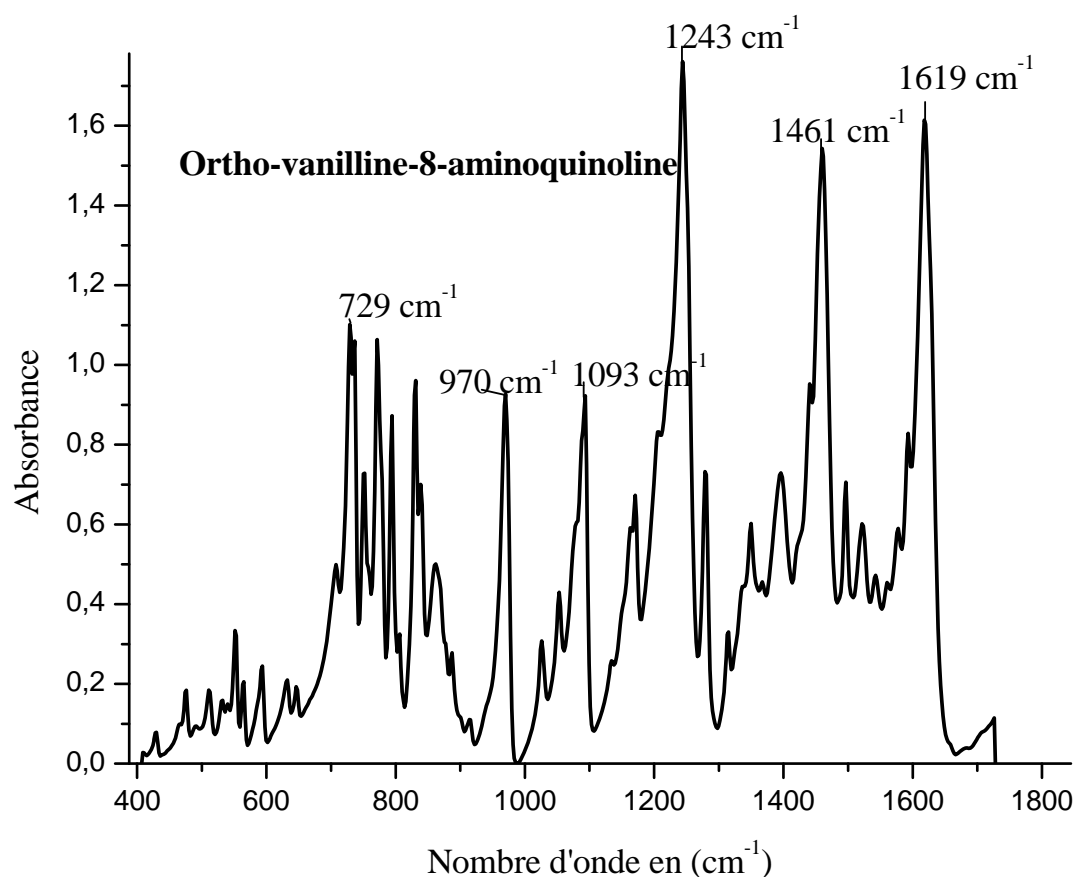


Figure 1 : Spectre Infra Rouge de l'OVAQ

De plus, nous avons identifié l'OVAQ par la RMN-<sup>1</sup>H (*figure 2*)

*Mode opératoire:*

L'Ortho-vanilline-8-aminoquinoline (OVAQ) est utilisé pour la mesure de la concentration du chrome(III). Ce dosage a été effectué, en mettant dans l'ordre et avec le volume indiqué les réactifs suivants dans une fiole de 10 mL:

- 0,5 mL de l'OVAQ ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>)
- 5 mL de l'acetonitrile.
- 1 mL de solution tampon d'acétate de sodium.

Ensuite, on complète jusqu'à 10 mL en ajoutant de l'eau milli-Q, puis nous laissons le mélange 10 min avant la mesure de l'intensité de la fluorescence. La fluorescence du mélange a été mesurée à  $\lambda_{\text{ex/em}} = 280/314$  nm.

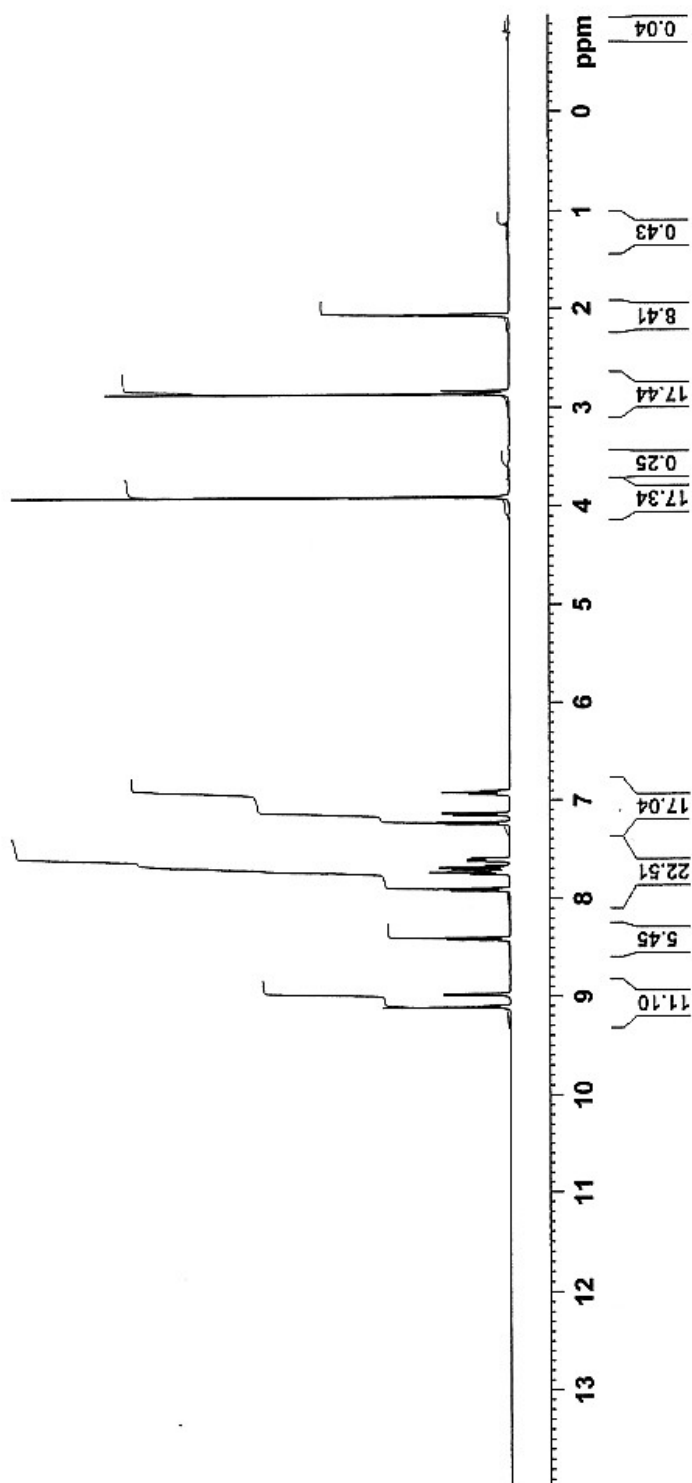


Figure 2: Spectre de RMN d'OVAQ



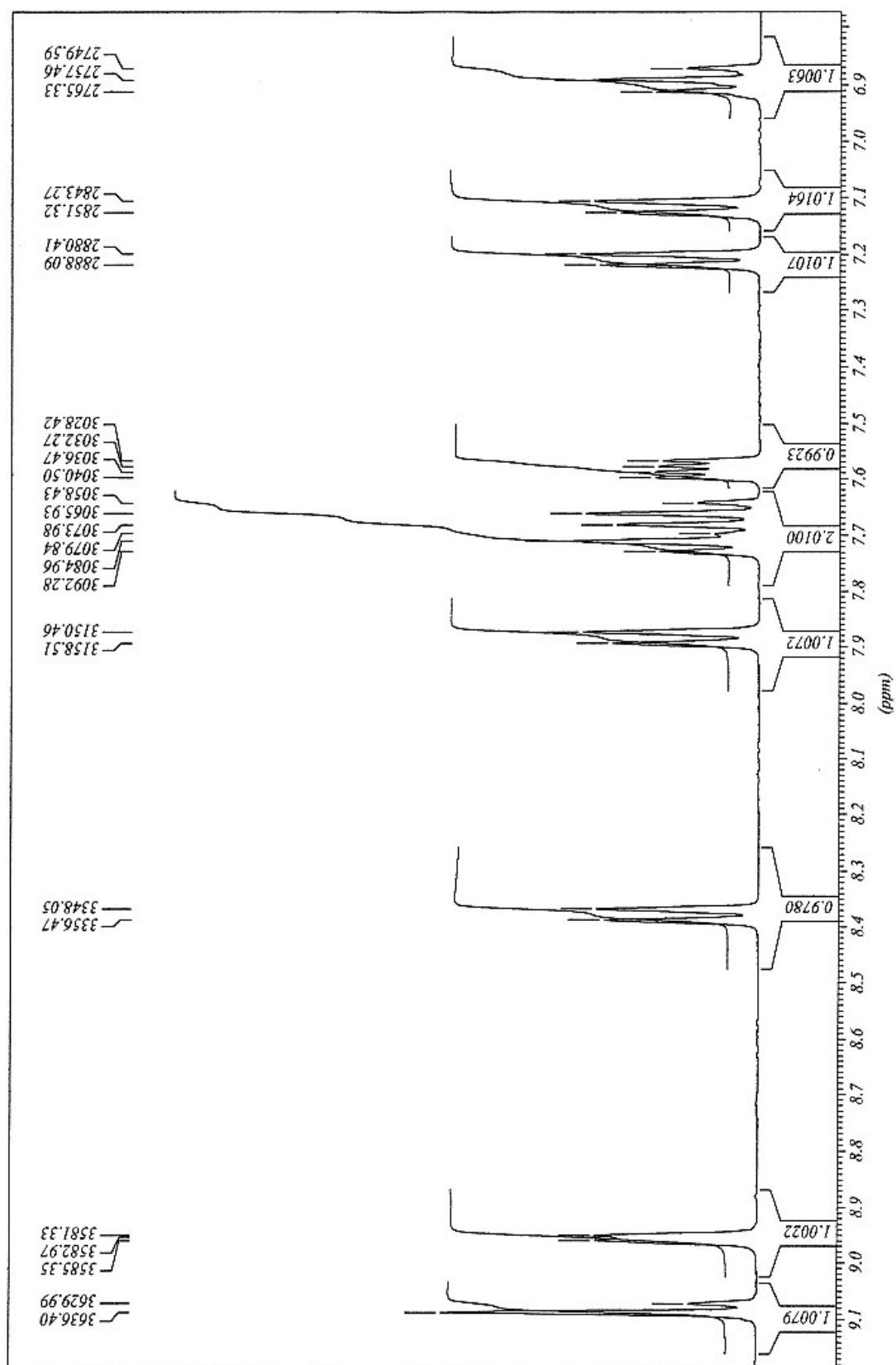


Figure2 (zoom): Spectre de RMN d'OVAQ

# **Bibliographie**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abrahamson, H. B., Rezvani, A. B., Brushmiller, J. G., *Inorg. Chim. Acta.*, **226**, 117, 1994.
- Alabdula'aly, A. I., Khan, M. A, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **39**, 66, 2000.
- Allmand, A. J., Webb, W. W., *J. Phys. Chem.*, **1929**, 1518, 1929.
- Alloway, B. J., *In: Alloway, B. J., Ed, Heavy metals in soil. Glasgow : Wiley*, 368, 1995.
- Al-Momani, I. F, *Atmos. Environ.*, **37**, 4507, 2003.
- Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J. C., Pichat, P., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **58**, 99, 1991.
- Anderegg, G., *Inorg. Chim. Acta.*, 229, 1986.
- Anderson, R. I., Bishop, W. E., Campbell, R.I., *Rev. Toxicol.*, **15(1)**, 1, 1985.
- Anderson, R. A., Chen, N., Bryden, N. A., Polansky, M. M., Cheng, N., Chi, J., Feng, J., *Diabetes*, **46**, 1786, 1997.
- Andreozzi, R., Marotta, R., *Wat. Res.*, **38**, 1225, 2004.
- Andrianirinaharivelo S. L., Jirkovsky, P., Bolte, M., *Transition Metal Chem.*, **18**, 37, 1993.
- Andrianirinaharivelo S. L., *Thèse de l'Université Blaise Pascal, N° d'ordre D.U : 384, Clermont Ferrand (France)*, 1992.
- Arakaki, T., Faust, B.C., *J. Geophys. Res.*, **103**, 3487, 1998.
- Bader, H., Hoigné, J., *Wat. Res.* **15**, 449, 1988
- Bajt, O., Mailhot, G., Bolte, M., *Appl. Cat. B Environ.*, **33**, 239, 2001.
- Balls, P., *Atmos. Environ.*, **23**, 2751, 1989.
- Balmer, M. E., Sulzberger, B., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2418, 1999.
- Balzani, V., Carassiti, V., *Photochemistry of coordination compound*. Academic Press, London, 1970.

- Barbeau, K., Rue, E. L., Bruland, K. W., Butler, A., *Nature*, **413**, 409, 2001.
- Bartlett, R. J., Kimble, J. M., *J. Environ. Qual.*, **5**, 383, 1976.
- Bates, H. G. C., Uri, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2754, 1953.
- Baxendale, J. H., Magee, J., *Trans. Faraday. Soc.*, **51**, 205, 1955.
- Baxendale, J. H., Bridge, N. K., *J. Phys. Chem.*, **59**, 783, 1955.
- Beavington, F., Cawse, P.A., *Sci. Total. Environ.*, **13**, 263, 1979.
- Behar, D., Czapski, G., Duchovny, I., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2206, 1970.
- Behra , P., Sigg, L., *Nature*, **344 (6265)**, 419, 1990.
- Benkelberg, H-J., Schäfer A., Warneck P., In: Air Pollution research Report **33**: Atmospheric Oxidation Processes, ed. Becker, K. H., CEC, Brussel, 130, 1991.
- Benkelberg, H-J., Warneck, P., *J. Phys. Chem.*, **99**, 5214, 1995.
- Betz, M., Diplomarbeit, Institut für Meteorologie and Geophysik der Universität Frankfurt/Main, Germany, September 1976.
- Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., Ross, A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, **7**, 1041, 1985.
- Bienfait, H. F., Scheffers, M. R., *Plant Soil.*, **143**, 141, 1992.
- Bjorndal, H., Bouveng, H. O., Solyom, P., Werner, J., *Vatten*, **28**, 5, 1972.
- Bizjak, M., Divjak, B., Kosak-Legriša, E., Poje, M., and Hudnik, V.: GDF93: Aerosol black carbon (soot) and cloud water transition metal concentration, poster presented on the EUROTRAC Symposium 94, 11-15 April 1994, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- Bobtelsky, M., Jordan, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2286, 1947.
- Bolte, M., Robert, B., Lemaire, J., *Can. J. Chem.*, **64**, 1864, 1986
- Brand, N., *Thèse de l'Université Blaise Pascal, N° d'ordre D.U : 1063, Clermont Ferrand (France)*, 1998.

- Brand, N., Mailhot, G., Bolte, M., *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2715, 1998.
- Brandt, C., Lepentsiotis, V., Paul, A., Hohmann, H. and van Eldik, R, *GIT Fachz. Lab.*, **38**, 770, 1994.
- Buerge, I. J., Hug, S. L., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1426, 1997.
- Buxton G. V., Sellers R. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **69**, 555, 1973.
- Calvert, J. G., Pitts, J. M., *Photochemistry*, Wiley New-York, 783. 1966.
- Carey, J. H., Langford, C. H., *Can. J. Chem.*, **51**, 2517, 1973.
- Carey, J. H., Langford, C. H., *Can. J. Chem.*, **53**, 2436, 1975.
- Catastini, C., Sarakaha, M., Mailhot, G., Bolte, M., *Sci. Tot. Env.*, **298**, 219, 2002.
- Cawse, P., Peirson, D. H.: An analytical study of trace elements in the atmospheric environment, Atmospheric Energy Research Establishment, AERE-R 7134, Harwell England, 1972.
- Chan, W. H., Tang, J. S., Chung, H. S., Lusi, M. A., *Water, Air, and Soil Pollut.*, **29**, 373, 1986.
- Church, T. M., Taramontano, J. M., Scudlark, J. P., Jickells, T. D., Tokos, J. J., Knap, A.H. and Galloway, J. N., *Atmos. Environ.*, **18**, 2657, 1984.
- Conklin M. H., Hoffmann M. R., *Environ. Sci Technol*, **22**, 899, 1988.
- Cooper, G. D., DeGraff, B. A., *J. Phys. Chem.*, **75**, 2897, 1971.
- Cooper, G. D., DeGraff, B. A., *J. Phys. Chem.*, **76**, 2618, 1972.
- Cripps, R. E., Noble, A. S., *Biochem. J.*, **136**, 1059, 1973.
- Croot, P. L., Hunter, K. A., *Analytica chimica Acta*, **406**, 289. 2000.
- Cunningham J. M., Goldberg M. C., Weiner E. R., *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1090, 1988.
- Czapski, G., Lyman, S. V., Schwarz, H. A., *J. Phys. Chem. A.*, **103**, 3447, 1999.
- David-Oudjehani, K., *Thèse d'Université Blaise Pascal, N° d'ordre D.U.559, Clermont-Ferrand (France)*, 1993.

- Davis, C. M., Vincent, J., *Biochemistry*, **36**, 4382, 1997.
- Deichmann, W. B., *Fed. Proc.*, **2**, 76, 1943.
- De Laat, J., Gallard, H., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726, 1999.
- Deng, N., Wu, F., Luo, F., Xiao, M., *Chemosphere*, **36**, 3101, 1998.
- Dessai, A.G., Milburn R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1958, 1969.
- Deverel, S. J., Millard, S. P., *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 697, 1988.
- Eary, L. E., Rai, D., *American Journal of Sciences*, **289**, 180. 1989.
- Eden, G. E., Culley, G. E., Rootham, R.C., *Water. Res.*, **6**, 877, 1972.
- Eberle, S. H., Palmer, W. Z., *Wasser Abwasser Forsch*, **19**, 233, 1986.
- Emmenegger, L., Schonenberger, R., Sigg, L., Sulzberger, B., *Limnol. Oceanogr.* **46**, 49, 2001.
- Erel, Y., Pekhonen, S. O., Hoffmann, M., *J. Geophys. Res.*, **98**, 18423, 1993.
- Escot, M, T., *Thèse de doctorat en Pharmacie, Université d'Auvergne, Clermont Ferrand (France)* **1973**.
- Espenson, J. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92(7)**, 1880, 1970.
- Evans, M. G., Uri, N., *Nature*, **164**, 404, 1949.
- Exon, J, H, A., *Vet. Hum. Toxicol.*, **26(6)**, 508, 1984.
- Faust, B. C., Hoigné, J., *Atmospheric Environment*, **24A**, 79, 1990.
- Faust, B. C., Zepp, R. G., *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2517, 1993.
- Field, T. B., Mccourt, J. L., Mcbryde, W. A. E., *Can. J. Chem.*, **53**, 3119, 1974.
- Firestone, M. K., Tiedjie, J. K., *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**, 955, 1978.
- Flynn, Jr. C. M., *Chem. Rev.*, **84**, 31. 1984.
- Frank, R., Klöpffer, W., *Chemosphere*, **17**, 985, 1988.
- Freydier, R., Dupré, B. and Lacaux, J.P, *Atmos. Environ.*, **32**, 749, 1998.

Georgii, H.-W., Perseke, C., Rohbock, E.: Feststellung der deposition von sauren and langzeitwirksamen luftverunreinigungen ans belastungsgebieten. Teil A: depositionsmessungen in der Bundesrepublik Deutschland (Determination of the deposition of acids and long time effective air pollutants from polluting area. Part A: Deposition measurements in the Federal Republic Germany), Umweltbundesamt Berlin, Forschungsbericht 104 02 600 UBA-FB 82-064, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1983.

Glikman, T. S., Kalibabchuk, V. A., Sosnovskaya, V. P., *J. Gen. Chem. USSR.*, **35**, 1533, 1965.

Goldberg M. C., Cunnigham K. M. and Weiner E. R. J., *Photochem. Photobiol., A : Chem.*, **73**, 105, 1993.

Gordon, S., Hart E. J., Thomas, J. K., *J. Phys. Chem.*, **68**, 1262, 1964.

Govindaraju, K., In: Govindaraju, K., Ed. *Special issue of Geostandards Newsletter. Paris: International Working Group (IWG)*, **8**, 1984.

Gravenhorst, G., Beilke, S., Betz, M., Georgii, H.-W.: *Effect of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems*, Hutchinson, T.C., Havas, M., Eds., Plenum Publishing Corporation, New York, pp 41-55, 1980.

Guien, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J. M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J. and Keyse, S., *Deep-Sea Research II*, **44**, 665, 1997.

Günter, K. F., Hilger, S., Canonica, S., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1008, 1995.

Gustavson, R. L., Martell, A. E., *J. Phys. Chem.*, **67**, 576, 1963.

Haight, G. P., Richardson, D. C., Coburn, N. H., *Inorg. Chem.*, **3**, 12, 1964.

Halstead, M. J. R., Cunnighame, R. G., Hunte, K. A, *Atmos. Environ.*, **34**, 665, 2000.

Hamm, R. E., Schull, C. M., Grant, D. V., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2111, 1954.

Hasan F., Rocek J., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9073, 1972.

Hatchard, C. G., Parker, C. A., *Proc R. Soc Lond*, **235A**, 518, 1956.

- Hemmes, P., Rich, L. D., Cole, D. L., Eyring, E. M., *J. Physis. Chem.*, **75**, 929, 1971.
- Hoigné, J., Zuo Y., Nowell, L., *Photochemical reactions in atmospheric waters: role of dissolved iron species In Aquatic and Surface Photochemistry*, G. Helz, et al., (eds.), Lewis: Chelsea, MI, 75-84, 1993.
- Hoffmann, P., Dedik, A. N., Deutsch, F., Sinner, T., Weber, S., Eichler, R., Sterkel, S., Sastri, C.S., Ortner, H.M, *Atmos. Environ.*, **31**, 2777, 1997.
- Hofmann, H., Hoffmann, P., Lieser, K. H, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 591, 1991.
- Horitsu, H., Futo, S., Miyazawa, Y., Ogai, S., Kawai, K., *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 2417, 1987.
- Hosono, T., Okochi, H., Igawa, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 368, 1994.
- Hug, S. L., Laubscher, H. U., James, B. R., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 160, 1997.
- Jacob, D. J., Waldman, J. M., Munger, J. W., Hoffmann, M. R., *Tellus*, **36B**, 272, 1984.
- James, B. R., Bartlett, R. J., *J. Environ. Qual.*, **12**, 177. 1983.
- Jamieson, R. A., Perone, S. P., *J. Phys. Chem.*, **76**, 830, 1972.
- Jantzen, E. G., I-Ping Liu, J., *J. Magnetic Resonance*, **9**, 510. 1973.
- Jayson, G. G., Keene, J. P., Stirling, D. A., Swallow, A.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 2453, 1969.
- Joss, F., Baltensperger, U., *Atmos. Environ.*, **25A**, 217, 1991.
- Karadakov, B. P., Venkova, D. I., *Talanta*, **17**, 878, 1970.
- Kari, F. G., Hilger, S., Canonica, S., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1008, 1995.
- Kaur, G., Hassan, S. K., Srivatava, R.C., *Arch. Toxicol.*, **45**, 203, 1980.
- Kawaguchi, H., Inagaki, A., *Chemosphere*, **27 (21)**, 2381, 1993.
- Kawaguchi, H., Inagaki, A., *Chemosphere*, **28**, 28, 1994.
- Khater, M. M., Kenawi. M. I., Atwa. A. H., Hafez, B. M., *J. Radional. Nucl. Chem.*, **III**, 17, 1987.



- Khwaja, H. A., Brudnoy, S., Husain, L., *Chemosphere*, **31(5)**, 3357, 1995.
- Kleber, R. J., Helz, G. R., *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 307, 1992.
- Knight, R. J., Sylva, R. N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 779, 1975.
- Kocar, B. D., Inskip, W. P., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2003.
- Kuma, K., Nakabayashi, S., Matsunaga, K., *Water. Res.*, **29**, 1559, 1995.
- Kundra, S. K., Katyal, M., Singh, R. P., *Anal. Chem.*, **46**, 1605, 1974.
- Lafond, C., Pizzocaro, C., Lessard, R. A., Bolte, M., *Opt. Eng.*, **39(3)**, 610, 2000.
- Lanford, O. E., Quinan, J. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2900, 1948.
- Langford, C. H., Carey, J. H., *Can. J. Chem.*, **53**, 2430, 1975.
- Larson, R. J., Clinckemallie, G. G., Van Belle, L., *Water. Res.*, **15(5)**, 615, 1981.
- Lati, J., Meyerstein, D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 601, 1978.
- Linge, H. G., Jones, A. L., *Austr. J. Chem.*, **21**, 1445 et 2189, 1968.
- Livingston, R., *J. Phys. Chem.*, **44**, 601, 1940.
- Lipczynska-Kochany, E., Bolton, J. R., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **58**, 315, 1991.
- Losi, M. E., Amrhein, C., Frankenberger, Jr. W. T., *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, 1727, 1994 a.
- Losi, M. E., Amrhein, C., Frankenberger, Jr. W. T., *Review of Environmental Contamination and toxicology*, **136**, 91, 1994 b.
- Lytle, C., Lytle, F. W., Yang, N., Qian, J. H., Hansen, D., Zayed, A., Terry, N., *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3087, 1998.
- Mailhot G., Bordes A. L., Bolte M., *Chemosphere*, **9**, 1729, 1995a.
- Mailhot, G., Andrianirinaharivelo. S.L., Bolte, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **87**, 31, 1995b.
- Mailhot, G., Bolte, M., *Polyhedron.*, **10**, 237, 1991.

- Manoj, S.V., Mishra, C.D., Sharma, M., Rani, A., Jain, R., Bansal, S.P. and Gupta, K.S, *Atmos. Environ.*, **34-26**, 4479, 2000.
- Marinoni, A., Laj, P., Abida, O., Mailhot, G., *J. Phys. IV France*, **107**, 823, 2003.
- Martell, A. E., Smith, R. M., in *Critical stability constants*, Plenum Ed Vol 1, New York, 1974.
- Martin J. H., Gordon R. M., Fitzwater S. E., *Nature*, **344**, 156, 1990.
- Matthijs E., De Oude N. T., Bolte M., Lemaire J, *Wat. Res.*, **23**, 845, 1989.
- Mazellier, P., Mailhot, G., Bolte, M., *New J. Chem.*, **21**, 389, 1997a.
- Mazellier, P., Jirkovsky, P., Bolte, M., *Pestic.*, **49**, 259, 1997b.
- Mazellier, P., Sarakaha, M., Bolte, M., *New J. Chem.*, **23**, 133, 1999.
- Mazellier, P., Bolte, M., *Chemosphere*, **42**, 361, 2001.
- Mertz, W., *Review J. Nutr.*, **123**, 626, 1993.
- Mestankova, H., Mailhot, G., Krysa, J., Jirkovsky, P., Bolte, M., *Wat. Sci. Tech.*, **49**, 165, 2004.
- Michaelis, L., Hill, E. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1481, 1993.
- Milburn, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 537, 1956.
- Miles, C. J., Brezonik, P. L., *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1089, 1981.
- Milewska, M. J., *Z. Chem.*, **28**, 204, 1988.
- Murray, K. S., *Coord. Chem. Rev.*, **12**, 1, 1974.
- Mulazzani, Q. G., D'Angelantonio, M., Venturi, M., Hoffman, M. Z., Rodgez, M. A. J., *J. Phys. Chem.*, **90**, 5347, 1986.
- Natarajan, P., Endicott, J. F., *J. Phys. Chem.*, **77**, 2049, 1973.
- Neta, P., Simic. M., Hayon. E., *J. Phys. Chem.*, **73**, 4207, 1969.
- Neta, P., Simic. M., Hayon. E., *J. Phys. Chem.*, **74**, 1214, 1970.

- Neta, P., Huie, R. E., Ross, A. B., *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, **17**(3), 1027, 1988.
- Neveux, N., Aubertin, N., Gerardin R., Evrard, O., Stabilized Ferrates (VI): Synthesis methods and applications. In: Klute, R., Hahn, H. H., (Eds), *Chemical Water and Wastewater Treatment III*, 95–103, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- Nürnberg, H., Valenta, P., Nguyen, V.: *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Heidelberg, September 1983, CEP consultants, Edinburgh, pp. 115-123, 1983.
- Nuttal, R. H., Stalkir, D. M., *Talanta*, **24**, 355, 1977.
- Ogino, H., Nagata, T., Ogino, K., *Inorg. Chem.*, **28**, 3656, 1989.
- Palmer., Wittbrodt., *Environmental Health Perspectives*, **92**, 25. 1991.
- Parker, C. A., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1213, 1954.
- Parker, C. A., Hatchard, C., G., *J. Phys. Chem.*, **63**, 22, 1959.
- Pascal, P., In : Pascal, P., *Chrome, complexes du chrome, Molybdène / Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome XIV, Paris : Masson, 167, 1957.
- Patel, K. S., Shukla, A., Tripathi, A. N., Hoffmann, P, *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 463, 2001.
- Patterson, J. I. H, Perone, S. P., *J. Phys. Chem.*, **77**, 2437, 1973.
- Pehkonen, S. O., Erel Y., Hoffmann M. R., *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1731, 1992.
- Peirson, D. H., Cawse, P. A., Salmon, L., Cambray, R. S., *Nature*, **241**, 252, 1973.
- Perdue, E. M., Gjessing, E. T., *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, Wiley: New York, 1990.
- Perissinotti, L. L., Brusa, M. A., Grela, M. A., *Langmuir*, **17**, 8422, 2001.
- Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F. J., Passino, R., *Geochimica Cosmochimica Acta*, **62**, 1509, 1998.
- Pfeil, B. H., Lee, G. F., Srivatava, R. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 543, 1968.
- Pignatello, J. J., *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944, 1992.

- Pizzocaro, C., Lessard, R. A., Bolte, M., *Can. J. Chem.*, **76**, 1746, 1998.
- Pizzocaro, C., Lafond, C., Bolte, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **151**, 221, 2002.
- Pollack, S., Ruocco, S., *Blood*, **57(6)**, 1117, 1981.
- Poulain, L., Mailhot, G., Wong-Wah, P., Bolte, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **159**, 81, 2003.
- Pourbaix, M., Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars et Cie, 258, 1963.
- Price, N. M., Morel, F. M. M., Biological cycling of iron in the ocean, In Sigel, A., Sigel, H., (Eds) Metal Ions in Biological Systems, **35**, 1-36, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- Radojevic, M., Clarke, A.G.: *Acid Rain: Scientific and Technical Advances*, based on papers presented at the Acid Rain Conference in Lisbon, 1-3 sept. 1987, Perry, R., Harrison, R.M., Bell, J.N.B., Lester, J.N. (eds) Publications Division, Selpter Ltd., London, pp 67-74, 1987.
- Rao, X., Collett Jr, J. L., *J. Atmos. Chem.*, **30**, 273, 1998.
- Rose, A. L., Waite, T. D., *Environ. Sci. Technol.*, **63**, 433, 2002.
- Ross, H. B., *Atmos. Environ.*, **24A**, 1929, 1990.
- Ross, D. S., Sjorgren, R. E., Bartlett, R. J., *J. Environ. Qual.*, **10**, 145, 1981.
- Rosso, J. A., Bertolotti, S. G., Braun, A. M., Martire, D. O., Gonzalez, M. C., *J. Phys. Org. Chem.*, **14**, 300, 2001.
- Rowan, N. S., Hoffman, M. Z., Milburn, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6060, 1974.
- Schwanz, M., Warneck, P., Preiss, M., Hoffmann, P., *Contr. Atmos. Phys.*, **70**, 131, 1998.
- Schwarzenbach, G., Heller, J., *Helv. Chim. Acta.*, **226**, 1889, 1951.
- Sedlak, D. L., Hoigné, J., *Atmos. Environ.*, **27A**, 2173, 1993.
- Sedlak, D. L., Chan, P. G., *Geochimica Cosmochimica*, **61**, 2185, 1997.
- Siefert R.L., Webb S. M., Hoffmann M.R., *J. Geoophy. Res.*, **1015 (D9)**, 14441, 1996.
- Sinner, T., Hoffmann, P., Ortner, H. M., *Beitr. Phys. Atmos.*, **67**, 353, 1994.

- Shannon, E. E., Fowlie, P. J. A., Rush, R. J., A study of nitrilotriacetic acid (NTA) degradation in a receiving stream. Technol. Dev. Rep. No. EPS-4-WP-74-7, Manuel pratique sur la production d'eau potable. Service de la protection de l'environnement, l'environnement Canada, Ottawa, 1974.
- Sommer, B. A., Margerum, D. W., *Inorg. Chem.*, **9**, 2517, 1970.
- Stafford, U., Gray, K. A., Kamat, P. V., *J. Phys. Chem.*, **98**, 6343, 1994.
- Stoecker, B. J., In: Ziegler, E. E., Filer, L. J. Eds. *Present knowledge in nutrition 7<sup>th</sup> ed.* Washington: ILSI Press, 352, 1996.
- Stone S. T. and Hug S. J., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 450 et 617, 1984.
- Stolzberg, R., Hume, D., *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 576, 1975.
- Stookey, L., *Anal. Chem.*, **42**, 779, 1970.
- Svenson, A., Kaj, L., Björndal, H., *Chemosphere*, **18**, 1805, 1989.
- Terrence, B. F., Janet, L. Mc., McBryde, W. A. E., *Can. J. Chem.*, **52**, 3119, 1974.
- Thompsen, J.C., Mottola, H.Z., *Anal. Chem.*, **56**, 755, 1984.
- Thompson, J. E., Duthie, J. R., *Water Pollut. Control Fed.*, **40**, 303, 1968.
- Thornton, J.D., Eisenreich, S.J., *Atmos. Environ.*, **16**, 1945, 1982.
- Thurman, E. M., *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff, Dr. W. Junk: Dordrecht, 88-92, 295-299, 1985.
- Tong, J. Y. P., King, E. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6180, 1953.
- Ventullon, R. M., Larson, R. J., *Environ. Toxicol. Chem.*, **4**, 759, 1985.
- Waite, T. D., Morel, F. M. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 121, 1984.
- Waite, T. D., Szymczak, R., Epsey, Q. I., Furnas, M. J., *Mar. Chem.*, **50**, 79, 1995.
- Waldman, J.M., Münger, J.W., Jacob, D.J., Hoffmann, M.R., *Tellus*, **37B**, 91, 1985.
- Warren, C. B., Malec, E. J., *Science*, **176**, 277, 1972.

Weeks, J. L., Rabani, J., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2100, 1966.

Weiss J., *Naturwissenschaften*, **23**, 64, 1935.

Weschler C.J., Mandich M.L., Graedel T.E., *J. Geophys. Res. D; Atmos.*, **91**, 5189, 1986.

Wilkinson, R. J., Reynolds, B., Neal, C., Hill, S., Neal, M., Harrow, M. L., *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **1-3**, 557, 1997

Wobrock, W., Schell, D., Maser, R., Jaeschke, W., Georgii, H.-W., Wieprecht, W., Arends, B.G., Möls, J.J., Kos, G.P.A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Orsi, G., Berner, A., Solly, I., Kruisz, C., Svenningsson, I.B., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Ogren, J.A., Noone, K.J., Hallberg, A., Pahl, S., Schneider, T., Winkler, P., Winiwarter, W., Colvile, R.N., Choularton, T.W., Flossmann, A.I., Borrmann, S., *J. Atmos. Chem.*, **19**, 3, 1994.

Zepp, R. G., Faust, B. C., Hoigné, J., *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313, 1992.

Zhu, W., Yang, Z., Wang, L., *Wat. Res.*, **35**, 2087, 2001.

Zuo, Y., Hoigné, J., *J. Atmos. Environ.*, **28**, 1231, 1994.

**Sites Internet :**

[www.nutrition.org/nutinfo](http://www.nutrition.org/nutinfo)

**Bureau des dangers chimiques, 1986 :** [www.hc-sc.gc.ca](http://www.hc-sc.gc.ca)

[www.scf.fr](http://www.scf.fr)

[www.epa.gov](http://www.epa.gov)